Mikrochemische Methoden in der Mineralogie

Röntgenanalyse des Systems Cer-Magnesium

Röntgenuntersuchungen über Cer- und Lanthanhydrid

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
einer hohen
naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät
an der
Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg im Breisgau

Vorgelegt von
WERNER SCHIFF
aus Berlin-Wannsee
1933

Tag der mündl. Prüfung: 2. November 1933

Dekan: Prof. Dr. Soergel

Referent: Prof. Dr. E. Zintl

Korreferent: Prof. Dr. H. Staudinger

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1931 bis Juli 1933 in der anorganischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Freiburg ausgeführt.

Dem Direktor des Instituts,

Herrn Prof. Dr. H. Staudinger

bin ich für sein Wohlwollen und Interesse sehr verpflichtet.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. E. Zintl,

dem ich die Anregung für den röntgenographischen Teil dieser Arbeit verdanke, bin ich für seine stete Förderung und Unterstützung während der ganzen Doktorandenzeit außerordentlich dankbar.

Die Anregung zu dem analytischen Teil der Arbeit gab

Herr Dr. G. Rienäcker,

der mich hilfsbereit mit Rat und Tat unterstützte, wofür ich ihm aufs wärmste danke.

Herr Dr. S. Neumayr

half mir in dankenswerter Weise bei der Ausführung der röntgenographischen Untersuchungen.

Ferner sei besonderer Dank ausgesprochen

Herrn Prof. Dr. H. Schneiderhöhn

für seinen Hinweis auf Probleme, mit denen sich die analytische Arbeit beschäftigt.

Ihm, sowie

Herrn Prof. Dr. G. von Hevesy

weiß ich besten Dank für die bereitwillige Unterstützung durch Ueberlassung von Mineralien.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543125_0089

Inhalt:

Mikrochemische Methoden in der Mineralogie.

Einleitung:

1. Aufgabe der Mikroanalyse für die Mineralogie 9
2. Zusammenstellung gemeinsam in Erzmineralien vorkommender Elemente 11

Hauptteil:

I. Anwendung bekannter analytischer Methoden zur Erkennung von Mineralien

A. Allgemeines 13

B. Fällungsreaktionen

1. Nachweis des Thalliums als Thallojodid mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat 14
2. Nachweis des Wismuts durch Reduktion zum Metall mit Natriumstannit 16
3. Nachweis des Antimons durch Reduktion zum Metall mit Zink und Platinblech 18

C. Farbreaktionen

1. Nachweis des Titans als Pertitansäure mit Wasserstoffperoxyd 20
2. Nachweis des Molybdäns als Kaliummolybdän(3)rhodanid mit Kaliumrhodanid und Zinn(2)chlorid 23

3a. Nachweis des Wolframs als Wolframblau mit Zinn(2)-chlorid 24

3b. Gleichzeitiger Nachweis des Wolframs und Molybdäns mit Kaliumrhodanid, Zinn(2)chlorid und kapillarer Trennung . 26

4. Nachweis des Vanadiums mit Anilinchlorhydrat unter Reduktion zu Vanadium(4)salz und Bildung von Anilinschwarz 26

D. Reaktionen mit organischen Spezialreagentien.

1. Nachweis des Zinks mit Diphenylthiocarbazon unter Bildung eines inneren Komplexsalzes 28
2. Die Reaktion des Cadmiums mit Diphenylcarbazid 35

II. Neue Nachweismethoden von Niob und Tantal in Mineralien
1. Nachweis von Tantal durch Hydrolyse der Tantalsäure . . 36
2. a) Versuche mit dreiwertigem Niob 41
b) Nachweis des Niob als Verbindung von Niob(3)-salz mit Alizarin 44
c) Untersuchung der Niob-Alizarinverbindung 46
3. Analyse von Mineralien auf Niob- und Tantalgehalt . . . 49

Anhang:

Der Zinknachweis mit Dithizon in der qualitativen Analyse . . . 50

Röntgenanalyse des Systems Cer-Magnesium

Einleitung:

Bisherige Kenntnis des Systems 55

Hauptteil:

1. Die Verbindung CeMg
a) Darstellung 56
b) Analyse 56
c) Bestimmung der Dichte 58
d) Vergleich der gefundenen und berechneten Atomabstände . 58
e) Diskussion der Gültigkeit der Valenzelektronenregel 58
2. Versuche zur Darstellung der Verbindungen $CeMg_3$ und $CeMg_9$. 59

Röntgenuntersuchungen über Cer- und Lanthanhydrid

Einleitung:

Frühere Untersuchungen über Hydride seltener Erden 63

Hauptteil:

a) Ausgangsmaterial 64
b) Darstellung und Analyse der Hydride 65
c) Qualitative Untersuchungen über Cerhydrid 66
d) Röntgenographische Untersuchung und Analyse von Cerhydrid . 68
e) Röntgenographische Untersuchung und Analyse von Lanthanhydrid 70
f) Zusammenfassung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse 74

Zusammenfassung 76

MIKROCHEMISCHE METHODEN IN DER MINERALOGIE

Einleitung.

1. Aufgabe der Mikroanalyse für die Mineralogie.

In der Mineralogie erfolgt die Identifizierung der einzelnen Mineralbestandteile eines Gesteins oder Erzes in den meisten Fällen durch Bestimmung von Härte, Spaltbarkeit, Farbe, Glanz und Kristallform, sowie auf Grund optischer Untersuchungen, insbesondere der mikroskopischen Betrachtung von Gesteinsdünnschliffen im gewöhnlichen und polarisierten Licht .

Die chemische Analyse wird vor allem in den Fällen angewandt, in denen eine eindeutige Identifizierung mittels physikalisch-mineralogischer Methoden nicht gelingt. Am zweckmäßigsten ist wohl die Kombination beider Arbeitsweisen; bei der einen, wie der anderen wird stets die Kenntnis von Ursprungsort und Paragenese wertvolle Anhaltspunkte bieten.

Die gebräuchlichen Makromethoden der qualitativen Analyse sind anwendbar zur Identifizierung größerer einheitlicher Mineralstücke, versagen aber mehr oder weniger bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen. In der Erz- bzw. Gesteinsanalyse ist aber gerade die Analyse kleinster Mengen, z. B. mikroskopisch kleiner Einsprenglinge von großer Bedeutung: Diese Aufgabe ist mit den Methoden der Mikrochemie zu lösen.

Die „klassische", qualitative Mikroanalyse benutzt zur Identifizierung eines Stoffes die charakteristische Kristallform einer seiner Verbindungen. Diese, bis in die neuere Zeit einzig angewandte Methode arbeitet dementsprechend mit Mikroskop und Objektträger, auf dem mit winzigen Substanz- und Flüssigkeitsmengen die Reaktionen ausgeführt werden.

Zu dieser rein kristallochemischen Arbeitsweise sind in jüngster Zeit zwei moderne Methoden hinzugekommen: Reaktionen mit organischen Spezialreagentien unter Bildung charakteristischer farbiger Innerkomplexsalze oder Adsorptionsverbindungen und die Erkennung von Stoffen auf Grund spezifischer katalytischer Eigenschaften.

Die so aufgefundenen neuen Reaktionen sind teils empfindlicher als die klassischen kristallochemischen, teils spezifischer.

Die Aenderung der Methoden hat nun auch Aenderungen in der Arbeitstechnik in zwei günstigen Richtungen zur Folge.

Einmal erlaubt die erhöhte Empfindlichkeit die Anwendung größerer Flüssigkeitsmengen. Es kann teilweise sogar im Reagenzglase gearbeitet werden. — Hier sei nur an den Nachweis des Aluminiums mit alizarinsulfosaurem Natrium[1]) erinnert. — Dies bedeutet eine wesentlich einfachere Technik als bei der klassischen Methode, ohne deswegen auf die Empfindlichkeit zu verzichten. Durch die erhöhte Spezifität können komplizierte Trennungsgänge erspart werden, wie sie bei der kristallochemischen Arbeitsweise oft unvermeidlich sind.

Außerdem sind die modernen Methoden variationsfähiger. In der Form der Tüpfelanalyse auf Filtrierpapier ausgeführt, bieten sie z. B. Möglichkeiten zur Trennung von Elementen durch die kapillaren Eigenschaften des Papiers. So kann auf Grund dieser Trennungsmöglichkeit Wolfram neben Molybdän nachgewiesen werden.[2])

Folgende besonderen Anforderungen muß die Mineralogie an die Mikroanalyse stellen: Die verwandten Reaktionen dürfen nicht überempfindlich sein. Damit fallen die katalytischen Nachweise fort, deren Empfindlichkeit ungeheuer groß ist (bis zu Größenordnungen von 0,001 γ); denn bei dieser Empfindlichkeit könnte jedes extensiv verbreitete Element in den meisten Mineralien nachgewiesen werden. Aber im Gegensatz zur Geochemie, die Spuren sucht, ist es ja Aufgabe der Mineralogie, nur die Bestandteile zu bestimmen, die die formelmäßige chemische Zusammensetzung ergeben. Aus demselben Grunde scheiden gewisse organische Spezialreagentien aus. — Die benutzten Reaktionen müssen möglichst eindeutig sein. Sie dürfen nicht durch andere Elemente vorgetäuscht oder verhindert werden. Leider ist aber bei der Ausarbeitung der mikrochemischen — sowohl der klassischen, wie der modernen — Methoden oft nur die Anwesenheit der Elemente berücksichtigt worden, die in derselben Gruppe des analytischen Trennungsganges vorkommen. In den Mineralien treten aber oft noch andere Begleitstoffe auf und geben gewisse Komplikationen. Wenn man auf die üblichen quali-

---

1) F. W. Atack, Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 936 1915.
K. Heller u. P. Krumholz, Mikrochemie **7**, 221 1929.

2) N. A. Tananaeff u. G. A. Patschenko, Ukrain. Chem. Journ. **4**, 547 1929.
Ref. Ztschr. f. anal. Chem. **82**, 470 1930.

tativen Gruppeneinteilungen verzichten will, ist es also nicht immer ohne weiteres möglich, die vorhandenen mikrochemischen Methoden in die Mineralogie zu übernehmen. Jeder Nachweis muß bei Anwesenheit der in Mineralien möglichen Begleitelemente auf Eindeutigkeit geprüft und nötigenfalls abgeändert werden. Ein anderes Problem besteht in der Ueberführung des Minerals in eine für den mikroanalytischen Nachweis geeignete lösliche Form.

Hiermit ist die Aufgabe der vorliegenden Arbeit gekennzeichnet. Die Anregung dazu verdanke ich Herrn Prof. Schneiderhöhn, der auf Lücken und Mängel in der bisherigen für die Mineralogie geeigneten mikrochemischen Literatur hinwies. In folgendem werden bekannte mikrochemische Reaktionen von Thallium, Wismut, Antimon, Titan, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Zink und Cadmium untersucht und, mit Ausnahme des Cadmiums, Ausführungsformen für den Nachweis dieser Elemente in Mineralien angegeben. Für Tantal wird eine „halbmikrochemische" Ausführungsform einer Reaktion angegeben, die bisher nur für größere Mengen und nicht zum spezifischen Nachweis benutzt wurde. Schließlich wird eine neue Möglichkeit beschrieben, Niob in Mineralien nachzuweisen.

Eine moderne Zusammenstellung der bisher in der Erzanalyse verwandten mikrochemischen Reaktionen gibt M. N. Short[3]). Diese enthält mit zwei Ausnahmen (Nickel mit Dimethylglyoxim und Kobalt mit Nitroso-β-Naphtol) Reaktionen der klassischen kristallochemischen Mikroanalyse. Viele der modernen Reaktionen, insbesondere Farbreaktionen, finden sich in dem Werke F. Feigls[4]), von denen weitgehend Gebrauch gemacht werden konnte.

2. Zusammenstellung gemeinsam in Erzmineralien vorkommender Elemente.

Zur Feststellung, welche Elemente neben einander vorkommen, wurde Tabelle 1 aufgestellt. Auf ihr sind vor allem die bei Schneiderhöhn-Ramdohr[5]) besprochenen Mineralien berücksichtigt, und ihre chemische Zusammensetzung, hauptsächlich an Hand des Tabellenwerks von Groth[6]), festgestellt worden. In der Zusammen-

3) M. N. Short, Microscopic determination of the ore minerals. U. S. Dep. of Int., Geol. Surv. Bull. 825. Washington 1931.
4) F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen Leipzig 1931.
5) Schneiderhöhn-Ramdohr, Handbuch der Erzmikroskopie im Druck.
6) P. Groth u. K. Mieleitner, Mineralogische Tabellen, München-Berlin 1921.

stellung wurden der Uebersichtlichkeit halber fortgelassen: Alkalien, Erdalkalien, Schwefel und Kieselsäure, da sie in keinem der bearbeiteten Fälle von Einfluß waren. Diese Aufzählung gibt an, welche Begleitelemente bei der Ausarbeitung eines mikroanalytischen Nachweises berücksichtigt werden müssen.

Tabelle 1.

Neben	können vorkommen:
Ag:	As, Au, Bi, Cu, Fe, Ge, Hg, Pb, Sb, Se, Te, Tl, Zn.
As:	Ag, Bi, Co, Cu, Fe, Ge, Hg, Ni, Pt, Rh, Sb, Tl, Zn.
Au:	Ag, Pb, Sb, Te.
Bi:	Ag, As, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, Se, Te.
Cd:	Fe, Mn, Zn.
Co:	As, Bi, Fe, Ni, Sb.
Cr:	Fe.
Cu:	Ag, As, Bi, Fe, Ge, Hg, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V, Zn.
Fe:	Ag, As, Bi, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Nb, Ni, Sb, Se, Ta, Ti, W, Zn.
Ge:	Ag, As, Cu, Sn.
Hg:	Ag, As, Cu, Fe, Sb, Se, Te, Zn.
Ir:	Os, Pd, Pt, Rh, Ru.
Mo:	Pb.
Mn:	Cd, Fe, Nb, Ta, W, Zn.
Nb:	Fe, Mn, Sn, Ta.
Ni:	As, Bi, Co, Fe, Sb, Te.
Os:	Ir, Pt, Ru, Rh.
Pb:	Ag, Au, Bi, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te, U, V, W.
Pd:	Ir, Pt.
Pt:	As, Ir, Os, Pd, Rh, Ru, Sb.
Rh:	Ir, Os, Pt, Rh, Sb.
Ru:	As, Ir, Os, Pt, Rh, Sb.
Sb:	Ag, As, Au, Bi, Cu, Fe, Hg, Pb, Pt, Sn, Rh, Te, Zn.
Se:	Ag, Bi, Cu, Fe, Hg, Pb, Tl.
Sn:	Cu, Fe, Ge, Nb, Pb, Sb, Ta.
Ta:	Fe, Mn, Nb, Sn.
Te:	Ag, Au, Bi, Hg, Ni, Pb, Sb.
Ti:	Fe.
Tl:	Ag, As, Cu, Se.
U:	Pb.
V:	Cu, Pb.
W:	Fe, Mn, Pb.
Zn:	Ag, As, Cd, Cu, Fe, Hb, Mn, Sb.

Hauptteil

I. Anwendung bekannter analytischer Methoden zur Erkennung von Mineralien.

A. Allgemeines.

Bei der Besprechung der bisher bekannten Nachweisreaktionen und ihrer Ausführungsformen in den folgenden Abchnitten ist nach folgenden Gesichtspunkten verfahren: Es sind aus der Literatur nur die wichtigsten Arbeiten zitiert. Es wird nur zu denen Stellung genommen. die einigermaßen spezifisch für das betreffende Element sind. Fortgelassen sind analytische Nachweise mit besonders ungebräuchlichen Spezialreagentien. Denn es wird für den Mineralogen nicht immer möglich sein. sich für jedes nachzuweisende Element die dazu nötigen, oft schwer zugänglichen organischen Verbindungen zu verschaffen.

Bei der Ausarbeitung neuer Ausführungsformen wurde außerdem Wert darauf gelegt. mit möglichst wenig Operationen vom Mineral zur Nachweisreaktion zu gelangen. Natürlich kann in einigen Fällen auf einen einfachen Trennungsgang nicht verzichtet werden.

In den Vorschriften der Mikroanalyse wurden als Lösungsmittel fast nur Säuren verwandt. und zwar Salzsäure. Salpetersäure und Königwasser. Zum Beispiel erwähnt Short keine anderen Methoden. um unlösliche Mineralien in Lösung zu bringen. Der in der Makroanalyse so viel benutzte Bisulfataufschluß läßt sich aber auch auf Mikromengen anwenden. Mit seiner Hilfe konnten Titan-. Niob- und Tantalmineralien für den mikroanalytischen Nachweis vorbereitet werden. Die sauren Aufschlüsse erfolgten in kleinen Porzellantiegelchen. können aber auch zur Erzielung größerer Empfindlichkeit in der Oese des Platindrahtes vorgenommen werden. Des niedrigeren Schmelzpunktes wegen wurde nur Natriumbisulfat verwandt.

Eigenartiger Weise ist der Aufschluß mit Aetzalkalien für viele Zwecke in Vergessenheit geraten. Hierauf weisen auch Brunck und Höltje[1]) hin. Zur Ueberführung von Wolfram-. Molybdän- und Vanadiummineralien in lösliche Form leistet aber der Aetzalkaliaufschluß auch für die Mikroanalyse hervorragende Dienste. Die

---

1) O. Brunck u. R. Höltje, Ztschr. f. angew. Chemie. **45**, 331 1932.

Alkalischmelzen erfolgen in kleinen Eisentiegelchen — als solche können eiserne Stockzwingen verwandt werden. Ausführung in einer Eisendrahtschlinge dürfte eine größere Empfindlichkeit zur Folge haben. Nennenswerte Mengen Eisen werden aus dem Tiegel nicht gelöst. Wenigstens wurden die Reaktionen bei Anwendung des Alkaliaufschlusses durch Eisen in keiner Weise gestört.

B. Fällungsreaktionen.

1. Nachweis des Thalliums als Thallojodid.

Die Chemie des Thalliums bietet an sich wenig Möglichkeiten zur Ausarbeitung spezifischer Reaktionen. Thallium(1)salze werden durch Sulfid- und Halogenidionen gefällt; von den Thallohalogeniden besitzt das Jodid die geringste Löslichkeit. Es ist im Gegensatz zu Blei-, Silber- und Quecksilberjodid unlöslich in Natriumthiosulfat[2]). Mikrochemische Reaktionen gibt es viele: Behrens[3]) benutzt die Kristallform des Chlorids, Jodids und Hexachloroplateats, während Steenhauer[4]) die Fällungen mit Ammoniumrhodanid, Natriumthiosulfat, Ammoniumbichromat, Weinsäure und Pikrinsäure mikroskopisch untersucht. Diese klassischen mikroanalytischen Methoden dürften aber bei Anwesenheit von Begleitstoffen durchaus nicht störungsfrei anwendbar sein. Durch Fällung des Jodids in Anwesenheit von Natriumthiosulfat läßt sich Thallium auch in geringen Mengen nachweisen. Dieser Nachweis wird bei geeigneten Versuchsbedingungen durch fremde Stoffe nicht gestört.

Feigl[5]) verwertet diese Reaktion in folgender Vorschrift: „Auf einem auf schwarzer Unterlage befindlichen Uhrglase wird ein Tropfen der schwach sauren Probelösung mit einem Tropfen Jodkalium (10%) versetzt und nach der Entstehung einer Fällung ein Tropfen Natriumthiosulfat (2%) zugegeben. Eine in Natriumthiosulfat unlösliche gelbe Fällung zeigt die Gegenwart von Thallium an."

Diese Arbeitsweise hat gewisse Mängel. Ist die Probelösung schwach sauer, so scheidet sich beim Zusatz von Thiosulfat milchig gelber Schwefel aus, der sich auch durch Zusatz von Arsenit nicht in Lösung halten läßt. Es spielt hierbei keine Rolle, ob es sich um

---

2) E. A. Werner, Chem. News **53**, 51 1886. Jahresber. d. Chem. 1886, 1942.
3) H. Behrens, Ztschr. f. anal. Chem. **30**, 138 1891.
4) A. J. Steenhauer, Mikrochemie, Pregl-Festzeitschr. 1929, 315.
5) F. Feigl, op. cit. 141.

schwach mineralsaure oder essigsaure Lösungen handelt. Außerdem wird in schwach saurer Lösung bei Zusatz von Jodid Selenit, das vorhanden sein kann, zu elementarem roten Selen reduziert. Arbeitet man in Gegenwart von Alkali, so werden Silber und Kupfer als Hydroxyde ausfallen; bei Anwesenheit von Ammoniak können andere Schwermetalle, wie z. B. Blei zu Verwechslungen Anlaß geben. Alles das vermeidet man, wenn man in neutraler Lösung arbeitet. Bei Benutzung der Vorschrift Feigls ergibt sich eine weitere Komplikation: Silberjodid, das bei gleichzeitiger Anwesenheit von Silber neben Thallium entsteht, löst sich nicht in einer Thiosulfatlösung der angegebenen Konzentration. Verwendet man aber eine gesättigte Lösung von Natriumthiosulfat, so geht das ausgeschiedene Silberjodid quantitativ in Lösung.

Unter diesen Bedingungen — also in neutraler Probelösung und bei Verwendung einer gesättigten Lösung von Natriumthiosulfat — blieb die Thalliumreaktion störungsfrei. Auch war der Nachweis ohne Thallium mit den Beimengungen allein eindeutig negativ.

Beleganalysen:

Thalliumlösung: Eine Standardlösung von Thallonitrat, die 1 γ Tl im Liter enthielt, wurde durch Lösen einer gewogenen Menge Thallojodid in Salpetersäure und Verkochen des ausgeschiedenen Jods dargestellt.

Empfindlichkeit: Die von Feigl angegebene Erfassungsgrenze von 0,6 γ Tl stimmt mit dem Ergebnis folgender Analysen überein. Danach liegt sie zwischen 1 und 0,5 γ Tl.

1) 50 γ Tl +
2) 5 γ Tl +
3) 1 γ Tl +
4) 0,5 γ Tl —
5) 0 γ Tl —

Mit Beimengungen lassen sich weniger als 5 γ Tl nachweisen.

Nachweis in Gegenwart anderer Elemente: Zu Verwechslungen könnten eventuell Blei oder Quecksilber Anlaß geben. Doch entsteht unter obigen Bedingungen bei Abwesenheit von Thallium keine Fällung. Die Analysen dieser Elemente und der Beimengungen allein und zusammen mit Thallium lauteten:

1) Tl 0 γ und Cu 50 γ —
2) Tl 5 γ und Cu 45 γ +
3) Tl 0 γ und Ag 50 γ —
4) Tl 5 γ und Ag 45 γ +
5) Tl 0 γ und As 50 γ —

6) Tl 5 γ und As 45 γ −
7) Tl 0 γ und Se 50 γ —
8) Tl 5 γ und Se 45 γ +
9) Pb 50 γ —
10) Hg 50 γ —

Mineralanalyse: Zur Analyse eines Minerals bedient man sich also folgender Arbeitsvorschrift: Das Mineral wird durch Lösen in Säure aufgeschlossen; zu der vom Rückstand getrennten Lösung gibt man wenig überschüssiges Ammoniak, vertreibt den Ueberschuß durch Eindampfen bis fast zur Trockene, filtriert nötigenfalls und versetzt mit je einem Tropfen 10%iger Jodkalium- und gesättigter Natriumthiosulfatlösung. Eine gelbe Fällung zeigt die Gegenwart von Thallium an.

Da keine reinen Thalliummineralien zugänglich waren, wurden folgende Mineralien auf einen etwaigen Thalliumgehalt geprüft: Je 3 mg von Zinkblenden mit unbekanntem Fundort, von Freiberg (Sachsen), von Santander und von Ammeberg (Schweden), sowie 3 mg eines Mimetesits von Tsumeb. Alle enthielten sie kein Thallium.

2. Nachweis des Wismuts durch Reduktion zum Metall.

Für Wismut sind mikrochemische Nachweise in großer Anzahl ausgearbeitet worden. Die meisten sind nicht störungsfrei. Die besten sind folgende: Bei Abwesenheit von Antimon läßt sich Wismut als Cäsium- oder Rubidiumdoppelchlorid nachweisen[6]). Wismutsulfat soll auch neben Bleisulfat an seiner Kristallform kenntlich sein[7]). Urotropin wird von mehreren Autoren als Reagens angegeben[8]), dürfte aber in der Mineralanalyse keine eindeutigen Resultate liefern. Sehr empfindliche Farbreaktionen stammen von Feigl[9]): mit Pyrogallol, Tribrompyrogallol und kaliumjodidhaltiger Cinchoninlösung. Verwendet man letzteres Reagens zur Tüpfelanalyse, so kann man auf Grund der kapillaren Trennung Wismut neben Kupfer, Blei und Quecksilber nachweisen. Nach Sazerac

---

6) Behrens-Kley, Mikrochem. Analyse 4. Aufl. 1921, Teil I, 96. E. H. Ducloux, Mikrochemie **2**, 114 1924.

7) Behrens-Kley, op. cit. S. 98.

8) R. Vivario u. M. Wagenaar, Pharm. Weekbl. **54**, 160 1927. G. Deniges, Schweiz Apoth. Ztg. **57**, 497 1919. H. J. Cole, Philippine Journ. Sci. **22**, 633 1923. Ztschr. f. anal. Chem. **62**, 373 1923. Kolloidtschr. **35**, 344 1924.

und Pouzergues soll hierbei die Anwesenheit von Eisen stören. als geeigneter wird o-Oxychinolin empfohlen[10]).

Mit gutem Erfolg läßt sich die in der Makroanalyse zum Wismutnachweis benutzte Stannitreaktion[11]) in der Mikroanalyse anwenden[12]). Natriumstannit wird dazu aus gleichen Teilen 25%iger Natronlauge und einer auf 100 ccm verdünnten Lösung von Zinn(2)chlorid in 5 ccm konz. Salzsäure bereitet. Auf einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen Reagens verrührt. Ein hierbei entstehender schwarzer Niederschlag bzw. eine Braunfärbung soll für Wismut spezifisch sein.

Als Empfindlichkeit gibt Feigl 1 γ Bi an. Als Begleitelemente in Wismutmineralien wurden berücksichtigt: Ag. As. Co. Cu. Fe. Ni, Pb. Sb. Se und Te. Von diesen reagieren alle mit Ausnahme von As. Pb und Se mit der Stannitlösung. Beim Antimon entsteht eine weiße, nicht störende Fällung. Ebensowenig schadet Kupfer, wo sich blaues Hydroxyd bildet. das allmählich in gelbes bis rotes Kupfer(1)oxyd übergeht. Auch die mit Kobalt, Eisen und Nickel entstehenden Hydroxyde verdecken die Wismutausscheidung nicht. Dagegen sieht die Fällung. die bei Anwesenheit von Silber und Tellur auftritt, genau wie die des Wismuts aus. Auch eine Verwechslung mit Quecksilber ist möglich. das ja bekanntlich durch Stannit zu elementarem, schwarzen Metall reduziert wird.

Eine kapillare Abtrennung des Wismuts auf Tüpfelpapier. das mit Ammoniak befeuchtet ist. und Auswaschen der störenden Elemente gelingt nicht. Zusatz von Kaliumcyanid maskiert zwar das Silber. bewirkt aber Fällung von elementarem Tellur. Es wurde vergeblich versucht. dies vorher durch Zusatz von schwefliger Säure abzutrennen. Zum Erfolg führt dagegen folgende Arbeitsweise:

Man versetzt den Tropfen der Probelösung zuerst mit einem Tropfen der Zinn(2)chloridlösung — ohne Alkalizusatz —. es fallen dann die störenden Elemente. Silber und Tellur. ebenso wie das Quecksilber, das Verwechslungen veranlassen könnte. schon in dieser sauren Lösung aus. Man trennt mittels der von Feigl[13])

---

9) F. Feigl, Mikrochemie **2**, 187 1924.
Ztschr. f. anal. Chemie **62**, 373, 1923.
Kolloidtschr. **35**, 344 1924.
10) R. Sazerac u. J. Pouzergues, C. r. Soc. Biol. **109**, 79 u. 370 1932.
11) L. Vanino u. F. Treubert, Ber. **31**, 1113 1898.
12) F. Feigl, op. cit. S. 166.
13) F. Feigl, op. cit. S. 119, Abb. III.

beschriebenen Filterpipette oder durch Zentrifugieren die klare Lösung ab und weist in ihr mit einem Tropfen Stannit nach der Feiglschen Methode das Wismut nach.

Beleganalysen:

Wismutlösung: Es wurde eine Standardlösung von Wismutnitrat verwandt, die 1 g Bi im Liter enthielt und entsprechend verdünnt wurde.

Empfindlichkeit: Die folgenden Analysen bestätigen die von Feigl angegebene Empfindlichkeitsgrenze:

1) 50 γ Bi +
2) 5 γ Bi +
3) 2.5 γ Bi +
4) 1 γ Bi + (gerade noch)
5) 0 γ Bi —

Nachweis in Gegenwart anderer Elemente:

1) Te allein 100 γ —
2) Te 50 γ u. Bi 50 γ +
3) Ag allein 100 γ —
4) Ag 50 γ u. Bi 50 γ +
5) Hg allein 100 γ —
6) Te, Ag, Bi je 25 γ +

Mineralanalyse: Das Mineral wird durch Lösen in Säuren aufgeschlossen, die klare Lösung mit einem Tropfen Zinn(2)chlorid versetzt, filtriert und das Filtrat mit einem Tropfen Stannit verrührt. Eine schwarze bis braune Färbung zeigt die Anwesenheit von Wismut an.

Nach dieser Methode ergaben 1.5 mg Tellurwismut von Brandy Gill, Carrock Fells, Cumberland eine stark positive Reaktion auf Wismut nach Abtrennung des Tellurs.

3. Nachweis des Antimons durch Reduktion zum Metall.

Die analytische Chemie des Antimons bietet wenig Möglichkeiten für einen empfindlichen Nachweis. Die Farbe des schwerlöslichen Sulfids ist zwar charakteristisch, wird aber leicht verdeckt. Besser eignet sich die leichte Reduzierbarkeit der Antimon(3)salze zum Metall zur Identifizierung[14]). Kristallochemische Nachweise

14) R. Fresenius, Ztschr. f. anal. Chem. **1**, 443 1862.
G. Deniges, C. r. Acad Sciences **133**, 688 1901.

finden sich in großer Anzahl in der Literatur, teils mit anorganischen Reagentien, wie Cäsiumjodid[15] [16], Natriumbioxalat[15]) und Silbernitrat[17]), teils mit organischen, wie Piperazin[18]), Urotropin[19]) und Chinolin[20]). Auch die Kristallform des durch Oxydationsschmelze erzeugten Natriumantimoniats wird zum Nachweis verwandt[15]). Zur Tüpfelanalyse kann man mit Quecksilberjodid-Jodkalium getränktes Reagenspapier[21]) oder Rhodamin B[22]) verwenden. Jedoch dürften diese Reaktionen alle nicht eindeutig und störungsfrei sein.

F e i g l[23]) gibt eine Ausführungsform für die Reduktion des Antimons mit Zink an, die auf Eindeutigkeit geprüft wurde. Die Vorschrift besagt, daß auf einem Platinblech ein Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen konz. Salzsäure und einem Zinkkörnchen versetzt wird. Ein schwarzer bis brauner Fleck, der fest auf dem Platinblech haftet, deutet auf die Anwesenheit von Antimon. Es wird dort auch noch eine andere Methode beschrieben: Auf einem Uhrglas wird in einen Tropfen der Probelösung ein Zinkkörnchen und darüber ein Platindraht gelegt und das Ganze mit wenig konz. Salzsäure befeuchtet. Das Antimon scheidet sich am Platindraht als schwarzer Ueberzug oder metallische Flitter ab. Bei beiden Ausführungsformen darf kein Nitrat zugegen sein, damit das Platin durch entstehendes Königswasser nicht angegriffen wird.

Die Untersuchung beider Methoden ergab folgendes: Bei der Benutzung des Platinblechs war der Nachweis von 50 γ Antimon — ein Tropfen einer Lösung von Antimon(3)chlorid, die 1 g Sb im Liter enthielt — eindeutig, während er mit dem Draht nicht sicher gelang.

In Mineralien können mit dem Antimon zusammen vorkommen: Ag, As, Bi, Cu, Fe, Hg, Pb, Sn, Te und Zn. (Die Edelmetalle Au,

---

15) H. Behrens, Ztschr. f. anal. Chem. **30**, 163 1891.
16) G. Deniges, C. r. Acad. Sciences **133**, 688 1901.
J. Vermade, Pharm. Weekbl. **55**, 113 1918.
17) B. Sjollema, Chem. Weekbl. **5**, 11 1908.
18) A. Martini, Mikrochemie **6**, 63 1928.
19) J. Korenman, Pharm. Zentralhalle **70**, 1 1929.
R. Vivario u. M. Wagenaar, Pharm. Weekbl. **54**, 157 1917.
20) J. Korenman, Pharm. Zentralhalle **71**, 769 1930.
21) G. Deniges, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux **3**, 157 1931.
22) E. Eegrive, Ztschr. f. anal. Chem. **70**, 400 1927.
23) F. Feigl, op. cit. S. 166.

Pt und Rh sind hier nicht berücksichtigt.) Je 50 γ eines dieser Elemente geben auf dem Platinblech keinen sichtbaren metallischen Ueberzug, mit Ausnahme von Wismut, Kupfer und Tellur. Das hellrote Kupfer ist mit dem dunklen Antimon nicht zu verwechseln und verdeckt dies auch bei gleichzeitiger Anwesenheit nicht. Hingegen läßt sich das auf dem Blech ausgeschiedene Wismut und Tellur von Antimon nicht unterscheiden. Sowohl die Farbe als auch die Löslichkeit dieses dünnen Ueberzugs in Säuren ist die gleiche. Eine Unterscheidung dadurch, daß man das Blech in der Wärme einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre aussetzt, mißlingt, da die Farbunterschiede der Sulfide in diesen geringen Mengen nicht zu erkennen sind. Der Nachweis durch Reduktion, für den Feigl eine Empfindlichkeit von 20 γ angibt, ist also nur bei Abwesenheit von Wismut und Tellur zur Analyse von Mineralien geeignet.

In diesem Fall löst man das Mineral in wenig Tropfen Säure. Hat man in Salpetersäure oder Königswasser lösen müssen, raucht man mehrmals mit Salzsäure ab. Einen Tropfen der klaren Lösung bringt man auf ein Platinblech und versetzt mit einem Zinkkörnchen und einem Tropfen konz. Salzsäure. Bei Abwesenheit von Wismut und Tellur zeigt ein schwarzer oder dunkelbrauner fester Ueberzug auf dem Blech die Anwesenheit von Antimon an.

C. Farbreaktionen.

1. Nachweis des Titans als Pertitansäure (Peroxodisulfatotitansäure[24]).

Die bekannteste analytische Reaktion des Titans ist die Orangefärbung einer schwefelsauren Titanlösung bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd[25]). Außerdem existieren noch mehrere Farbreaktionen mit organischen Reagentien, wie Phenolen[26]), Alkaloiden[26]), Thymol[27]) und Chromotropsäure[28]). Mit letzterem Reagens läßt sich

24) R. Schwarz, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **210**, 303 1933.
25) Schönn, Ztschr. f. anal. Chemie. **9**, 330 1870.
26) L. Levy, Ann. Chim. Phys. (6) **25**, 504 1892.
Jahresber. 1892, 813.
C. r. Acad. Sciences **103**, 1074 u. 1195 1866.
Bull. Soc. Chim. (2) **47**, 460 etc.
27) V. Lenherr u. W. H. Crawford, Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 138 1913.
28) R. D. Hall u. E. F. Smith, Proc. Amer. Phil. Soc. **44**, 99 1905.

eine empfindliche Tüpfelreaktion[29]) ausführen, während Alizarin als Tüpfelreagens[30]) wohl keine eindeutigen Resultate liefert.

Die Peroxydreaktion ist so einfach und bequem, daß es ratsam schien, sie näher auf ihre Brauchbarkeit für die Mikromineralanalyse zu untersuchen. Eine Trennung von Eisen, das als einziges Begleitelement in Mineralien in Frage kommt, gelingt nicht. Sie ist unnötig, da sich Titan auch neben Eisen störungsfrei nachweisen läßt.

Beleganalysen:

Titanlösung: Die Standardlösung, die 1 g TiO_2 im Liter enthielt, war durch Aufschließen einer gewogenen Menge Titandioxyd mit Bisulfat und Lösen des Aufschlusses in verd. Schwefelsäure dargestellt.

Empfindlichkeit: In reiner Lösung ließen sich noch 6 γ Ti einwandfrei nachweisen. Die Analysendaten waren folgende:

1) 60 γ Ti +
2) 30 γ Ti +
3) 6 γ Ti +
4) 0 γ Ti —

Nachweis in Gegenwart anderer Elemente: Zuerst wurde eine Abtrennung des Eisens durch Aufschluß mit Natriumperoxyd versucht. Diese Trennung gelang bei kleinen Mengen nicht, da das Titan beim Lösen des Aufschlusses mit Wasser im Rückstand blieb, wahrscheinlich infolge Hydrolyse des Titanats, eventuell aber auch durch irgendwelche Adsorptionserscheinungen. Der von Rienäcker[31]) beim Aufschluß von Berylliumnineralien mit Erfolg angewandte Kunstgriff, mit Eisstücken unter gleichzeitiger Kühlung zu lösen, hatte hier nur einen bescheidenen Erfolg. Bei Mengen über 120 γ ließ sich beim Lösen mit Eis im Filtrat Titan nachweisen, während dies beim Lösen mit Wasser quantitativ im Rückstand verblieb. Diese Tatsache spricht dafür, daß beim Lösen des Aufschlusses mit Wasser Hydrolyse durch Erwärmen eintritt. Bei

---

29) N. Tananaeff u. G. Patschenko, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **150**, 163 1926.

30) F. Pavelka, Mikrochemie **4**, 185 1926.

31) G. Rienäcker, Ztschr. f. anal. Chem. **88**, 29 1932.

Mengen unter 120 γ Ti hilft aber auch Lösen mit Eis nicht mehr. Die Analysendaten lauteten:

1) 120 γ Ti (Aufschl. in Wasser gelöst) —
2) 120 γ Ti (Aufschl. in Eis gelöst) +
3) 60 γ Ti (Aufschl. in Eis gelöst) —
4) 30 γ Ti (Aufschl. in Eis gelöst) —

Daher wurde versucht, das Titan neben dem Eisen nachzuweisen. Die Anwesenheit von 500, ja sogar von 1000 γ Fe in sulfathaltiger Lösung normaler Konzentration macht sich durch Färbung nicht bemerkbar. Infolgedessen gelingt es, in einer Lösung, die 12 γ Ti neben 500 γ Fe enthält, das Titan noch eindeutig nachzuweisen. Bei geringeren Titanmengen ist die Färbung mit bloßem Auge nicht mehr wahrnehmbar.

Die Analysendaten in 1—3 ccm Flüssigkeitsvolumen waren folgende:

1) 500 γ Fe u. 60 γ Ti +
2) 500 γ Fe u. 30 γ Ti +
3) 500 γ Fe u. 12 γ Ti +
4) 500 γ Fe u. 6 γ Ti —
5) 500 γ Fe allein —

Bekanntlich geben Cer-, Molybdän- und Vanadiumverbindungen mit Wasserstoffperoxyd dem Titan ähnliche Färbungen. Es wäre daher vielleicht eine Verwechslung möglich. Molybdän geht aber unter den Bedingungen des für den Titannachweis benutzten Aufschlusses garnicht in Lösung. Die Färbung des Cer(4)salzes ist nicht sehr intensiv, so sind 500 γ Ce auch bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd nicht erkennbar. 500 γ V hingegen geben fast denselben Farbton mit Wasserstoffperoxyd wie das Titan. Bei Benutzung des Peroxydnachweises für Titan muß man sich also vor Verwechslungen mit Vanadium hüten.

Mineralanalyse: Die Analyse von Mineralien auf Titan geschieht am besten nach folgender Vorschrift: Man schließt das Mineral durch Schmelzen mit Bisulfat auf und löst den Aufschluß in verdünnter Schwefelsäure. Sollte die Lösung durch Eisen gelb gefärbt sein, so verdünnt man vorsichtig, bis die Färbung verschwindet. Eine beim Zusatz von Wasserstoffperoxyd auftretende Gelb- bis Orangefärbung zeigt die Anwesenheit von Titan an.

Nach dieser Methode wurde in 0.5 mg Ilmenit von Nigeria, Südafrika, sowie in einem Silikat, das neben 23 γ Ti noch 200 γ Fe enthielt, das Titan einwandfrei nachgewiesen.

2. Nachweis des Molybdäns als Kaliumhexarhodanomolybdiat.

Auf Grund der Kristallform läßt sich Molybdän nachweisen mit Natriumphosphat[32]). Thallosulfat[32]) und Urotropin und Schwefelsäure[33]). Außerdem sind eine ganze Anzahl von Farbreaktionen bekannt: mit Kaliumrhodanid und einem Reduktionsmittel[34]). mit Kaliumxanthogenat[35]). mit Phenylhydrazin[36]). mit Diphenylcarbazid[37]). mit Essigester und Natriumthiosulfat[38]). mit Tannin[39]). Gallussäure[39]) und Pyrogallol[39]). Von diesen Reaktionen lassen sich die ersten drei als empfindliche Tüpfelreaktionen ausführen.[40])

So läßt sich die Reaktion mit Rhodanid und einem Reduktionsmittel nach Tananaeff und Tkatschenko[41]) folgendermaßen anwenden: Auf ein Filtrierpapier werden ein Tropfen verdünnter Salzsäure und ein Tropfen der Probelösung gegeben. Tüpfelt man vom Rande her mit je einem Tropfen Kaliumrhodanid und Zinn(2)-chlorid (25%ige. salzsaure Lösung) an. so entsteht bei Anwesenheit von Molybdän eine himbeerrote Färbung.

Die Vorschrift wurde nachgeprüft und unter Benutzung des Aetznatronaufschlusses[42]) für Mineralien ausgearbeitet. Als Begleitelement in Molybdänmineralien kommt nur Blei vor. Dies stört nicht. Eine Verwechslung mit Wolfram und Vanadium ist nicht möglich; sie geben unter diesen Bedingungen keine derartige Farbreaktion. Eisen(3)salze werden zu Eisen(2)salzen reduziert und geben keine Rotfärbung mit Rhodanid.

---

32) H. Behrens, Ztschr. f. anal. Chem. **30**, 125 1891

33) P. Ray u. P. B. Sarkar, Mikrochemie, Emich-Festztschr. 243 1930.

34) C. D. Braun, Ztschr. f. anal. Chem. **2**, 36 1863.
F. C. Krauskopf u. C. E. Swarte, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 3021 1926.

35) S. Malowan, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **108**, 73 1914.
Ztschr. f. anal. Chem. **79**, 202 1929.
J. Koppel, Chem. Ztg. **43**, 777 1919.

36) L. Spiegel u. T. Mass, Ber. **36**, 512 1903.
E. Montignie, Bull. Soc. Chim. **47**, 128 1930.

37) Lecocq, Bull. Ass. Belg. Chim. **17**, 412 1909.

38) P. Falciola, Annali chim. appl. **17**, 261 1927.

39) M. E. Pozzi-Escot, C. r. Acad. Sciences **138**, 200 1904.

40) F. Feigl, op. cit. S. 175—177.

41) N. A. Tananaeff u. G. Tkatschenko, Ukrain. Chem. Journ. **4**, 121 1929.
Ref. Chem. Zentrbl. 1929 II, 2802.

42) siehe S. 13.

Beleganalysen:

Molybdänlösung: Als Standardlösung wurde eine Lösung von Ammoniummolybdat benutzt, die 1 g Mo im Liter enthielt und entsprechend verdünnt wurde.

Empfindlichkeit: Die Empfindlichkeit liegt unter 1 γ Mo. Es ließ sich dieselbe Menge sogar noch im Reagenzglase nachweisen.

Die Ergebnisse der Tüpfelanalyse lauteten:

1) 10 γ Mo +
2) 5 γ Mo +
3) 2.5 γ Mo ±
4) 1.25 γ Mo +
5) 0 γ Mo —

Versuche im Reagenzglas:

1) 5 γ Mo ±
2) 1 γ Mo +
3) 0 γ Mo —

Nachweis in Gegenwart anderer Elemente:

1) 50 γ Pb —
2) 45 γ Pb u. 5 γ Mo +
3) 50 γ Fe —
4) 45 γ Fe u. 5 γ Mo +
5) 50 γ V —
6) 50 γ W —

Mineralanalyse: Oxydische Mineralien (Molybdate) werden durch Schmelzen mit einem Plätzchen Aetznatron im Eisentiegelchen aufgeschlossen; die Schmelze wird in 1—2 ccm Wasser gelöst, durch ein Jenaer Mikroglasfilter filtriert, annähernd mit Salzsäure neutralisiert und mit Kaliumrhodanid und Zinn(2)chlorid getüpfelt. Sulfidische Mineralien werden in üblicher Weise mit Säuren in Lösung gebracht.

Auf diese Weise wurde in 1.1 mg Gelbbleierz das Molybdän durch Tüpfelreaktion und im Reagenzglas eindeutig nachgewiesen.

3. a) Nachweis des Wolframs als Wolframblau.

Für Wolfram existieren wenig Nachweismöglichkeiten: Nach der klassischen Mikroanalyse läßt es sich bestimmen mit Natriumphosphat[43]), mit Thallosulfat[43]), sowie als Ammoniumparawolframatt[44]). Eine Farbreaktion gibt Wolfram mit Brenzkatechin[45]). Alle

43) H. Behrens, Ztschr. f. anal. Chem. **30**, 125 1891.
44) J. A. van Liept, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **122**, 236 1922.
45) A. Martini, Mikrochemie **6**, 63 1928.

diese Reaktionen sind wenig eindeutig und werden fast sämtlich auch von Molybdän gegeben.

Dagegen läßt sich Wolfram durch Tüpfelanalyse mit Zinn(2)-chlorid eindeutig als Wolframblau identifizieren[46]). Zu einem Tropfen der Probelösung werden je ein Tropfen konz. Salzsäure und 25%iger salzsaurer Zinn(2)chloridlösung gegeben. Bei Anwesenheit von Wolfram tritt eine Blaufärbung auf. Diese Reaktion ist besonders wertvoll, weil Molybdän- und Vandiumsalze unter diesen Bedingungen keine Färbung geben. Begleitelemente sind Eisen, Mangan und Blei. Diese stören nicht.

Beleganalysen:

Wolframlösung: Als Standardlösung diente eine Lösung von Natriumwolframat, die 1 g W im Liter enthielt und entsprechend verdünnt wurde.

Empfindlichkeit: Die Erfassungsgrenze lag bei 10 γ W. Die Empfindlichkeit änderte sich nicht, wenn die Reaktion im Reagenzglase ausgeführt wurde. Die Analysendaten lauteten:

getüpfelt	1)	50 γ W +
	2)	10 γ W +
	3)	5 γ W —
	4)	0 γ W —
im Reagenzglas	1)	50 γ W +
	2)	10 γ W +
	3)	5 γ W —
	4)	0 γ W —

Nachweis in Gegenwart anderer Elemente:

1) 50 γ Fe —
2) 50 γ Fe u. 50 γ W +
3) 50 γ Pb —
4) 50 γ Pb u. 50 γ W +
5) 50 γ Mn —
6) 50 γ Mn u. 50 γ W +
7) 50 γ Mo —
8) 50 γ V

Mineralanalyse: Das Mineral wird durch Schmelzen mit einem Ostanplätzchen Aetznatron im Eisentiegelchen aufgeschlossen, die Schmelze in 1—2 ccm Wasser gelöst, durch ein Jenaer Mikroglasfilter filtriert und mit verd. Salzsäure neutralisiert. Eisen bleibt bei dieser Aufschlußmethode im Rückstand. Ist Mangan zugegen, so

---

46) N. A. Tananaeff u. G. A. Patschenko, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **61**, 1051 1922.
Ref. Chem. Zentrbl. 1930 I, 412.

bildet sich Manganat und färbt die Lösung grün. In diesem Fall muß die Lösung nach der Filtration schwach salzsauer gemacht und nach Aufkochen abermals filtriert werden.

Auf diese Weise ließ sich das Wolfram in 0,9 mg Wolframit ebenso wie in 1,3 mg Scheelit auf Filtrier(Tüpfel-)papier sowie im Reagenzglase eindeutig nachweisen.

b) Gleichzeitiger Nachweis des Wolframs und Molybdäns.

Eine Kombination der für Wolfram und Molybdän angegebenen spezifischen Reaktionen ist mit Hilfe der Tüpfelanalyse durch kapillare Trennung möglich[47]).

Die Vorschrift lautet: Man gibt einen Tropfen verdünnter Salzsäure auf ein Filtrierpapier und dazu einen Tropfen der Probelösung. Das Wolfram bleibt als feiner Niederschlag von Wolframsäure in der Mitte, während die Molybdänlösung an die Peripherie wandert, wo sie mit je einem Tropfen Kaliumrhodanid und 25° oiger salzsaurer Zinn(2)chloridlösung eine himbeerrote Färbung gibt.

Setzt man nun auf die Mitte des Flecks einen Tropfen konz. Salzsäure, so verschwindet die Rotfärbung und bei Anwesenheit von Wolfram färbt sich der Fleck dann blau.

Die Nachprüfung ergab die Brauchbarkeit dieser Vorschrift.

Beleganalysen:

Empfindlichkeit: Die Erfassungsgrenze lag unter 12,5 γ Mo und 12,5 γ W, wie folgende Daten zeigen:

1) 25 γ Mo u. 25 γ W +
2) 12,5 γ Mo u. 12,5 γ W +
3) 0 γ Mo u. 0 γ W —

Es ist also bei Benutzung dieser beiden Reaktionen und des Aetznatronaufschlusses möglich, Mineralien in einem einzigen Arbeitsgang in einfacher Weise auf Molybdän- und Wolframgehalt zu prüfen.

4. Nachweis des Vanadiums durch Reduktion zu Vanadium(4)-chlorid und Bildung von Anilinschwarz.

Die Reaktion des Vanadium mit Wasserstoffperoxyd unter Orangefärbung ist analytisch nicht verwendbar, weil sie nicht spezifisch ist und leicht gestört wird. Ammoniumvanadat[48]) und Silbervanadat[48]) haben charakteristische Kristallformen. Auch mit

47) N. A. Tananaeff u. G. A. Patschenko Ukrain. chem. Journ. **4**, 547 1929.
Ref. Ztschr. f. anal. Chem. **82**, 470 1930.
48) H. Behrens, Ztschr. f. anal. Chem. **30**, 125 1891.

organischen Reagentien[49]), wie Urotropin. Brenzkatechin und Pyrogallussäure entstehen charakteristische Fällungen. Mit Benzidin[50]) bzw. Anilinchlorhydrat[51]) bilden sich farbige Reaktionsprodukte. deren Bildung einen Nachweis von Vanadium als Tüpfelreaktion ermöglichen.

Da die Reaktion mit Anilinchlorhydrat eindeutig und störungsfrei erschien. wurde sie auf ihre Brauchbarkeit für die Mineralanalyse geprüft. Die Arbeitsvorschrift besagt: Auf Filtierpapier wird zu einem Tropfen einer Lösung von Anilinchlorhydrat in konz. Salzsäure ein Tropfen der zu untersuchenden. konz. salpetersauren Lösung gegeben. Bei Anwesenheit von Vanadium entsteht eine blaugrüne Färbung.

In Mineralien treten als Begleitelemente auf: Kupfer und Blei. Sie stören nicht.

Anlaß zu Verwechslungen können nur Chromat und bei der Schmelze mit Aetzkali sich bildendes Manganat geben. Diese geben aber nach Kochen mit konz. Salzsäure nicht mehr die Reaktion mit Anilinchlorhydrat.

Beleganalysen:

Vanadiumlösung: Als Standardlösung diente eine Lösung von Ammoniummetavanadat. die 1 g V im Liter enthielt und entsprechend verdünnt wurde.

Empfindlichkeit: Es lassen sich noch 5 γ V erkennen, doch ist diese Färbung dann so unsicher, daß besser 10 γ V als Erfassungsgrenze anzugeben ist. Die Analysendaten lauteten:

1) 50 γ V +
2) 25 γ V +
3) 10 γ V +
4) 5 γ V + ?
5) 0 γ V —

Nachweis in Gegenwart anderer Elemente:

1) Cu 50 γ —
2) Cu 50 γ u. V 50 γ +
3) Pb 50 γ —

---

49) A. Martini, Mikrochemie **6**, 28 u. 63 1928.
Mikrochemie **7**, 231 1929.
R. Vivario u. M. Wagenaar, Pharm. Weekbl. **54**, 157 1917.

50) F. Ephraim, Helv. chim. acta **14**, 1266 1931.

51) N. A. Tanaeff u. G. A. Patschenko, Ukrain. chem. Journ. **4**, 547 1929.
Ref. Zeitschr. f. anal. Chem. **82**, 470 1930.

4) Pb 50 γ u. V 50 γ —
5) Mo 50 γ —
6) W 50 γ —

Mineralanalyse: Aufgeschlossen wird das Mineral durch Schmelzen mit einem Aetznatronplätzchen im Eisentiegelchen. Die Schmelze wird mit 1—2 ccm Wasser gelöst; man filtriert durch ein Jenaer Mikroglasfilter und säuert mit wenig konz. Salpetersäure an.

Auf diese Weise ließ sich in 0.9 mg Descloizit das Vanadium eindeutig nachweisen.

Bei größeren Vanadiummengen kann man die Reaktion auch im Reagenzglase ausführen.

D. Reaktionen mit organischen Spezialreagentien.

1. Nachweis des Zinks mit Diphenylthiocarbazon.

Der Nachweis des Zinks ist eines der schwierigsten Probleme der Mikrochemie. Die meisten älteren klassischen Nachweisreaktionen werden auch von Cadmium gegeben und sind darum nicht eindeutig, oder sie werden von anderen Elementen gestört. Denselben Nachteil haben neuere kristallochemische Methoden, so die Reaktion mit Ammoniumrhodanid und Hydrazin[52]), mit Chinolin[53]), mit Pyridin und Bromid[54]). Benedetti-Pichler[55]) fällt zuerst das Zink mit Kaliumhexacyanokobaltiat, wäscht den Niederschlag aus und verglüht ihn zu Rinmanns Grün. Dieser Nachweis gelingt nur, wenn eine bestimmte Zeit geglüht wird. Glüht man länger, so entsteht kein Rinmanns Grün. Es kann bei Ausbleiben der positiven Reaktion daher zweifelhaft sein, ob Zink abwesend ist, oder ob zu lange geglüht wurde. Der in der Mineralogie bevorzugte Nachweis ist die Fällung mit Kaliumtetrarhodanomercuroat ($K_2Hg(SCN)_4$)[56]).

In der Literatur finden sich außer den kristallochemischen mehrere Farbreaktionen auf Zink: Mit Kaliumferricyanid und

---

52) P. Ray u. P. B. Sarkar, Mikrochemie Emich-Festztschr. 243 1930.

53) I. M. Kolthoff u. H. Hamer, Pharm. Weekbl. **61**, 1222 1924. Mikrochemie **2**, 92 1924.

54) I. M. Korenman, Pharm. Zentralhalle **71**, 769 1930.

55) A. Benedetti-Pichler, Ztschr. f. anal. Chem. **70**, 257 1927.

56) R. Cohn, Ber. **34**, 3502 1901.
H. Grossmann, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **37**, 414 1903.

Diphenylamin oder anderen aromatischen Aminen[57]). mit Resorcin[58]) und mit Diphenylthiocarbazon (= Dithizon)[59]).

Die Reaktion mit Kaliumquecksilberrhodanid und die drei Farbreaktionen wurden auf Eindeutigkeit und Störungsfreiheit in Anwesenheit der Elemente: Ag. As. Cd. Cu. Fe. Hg. Mn und Sb untersucht. Zum Nachweis des Zinks in Mineralien eignet sich nur die Dithizonreaktion. Allerdings mußten auch für sie vollkommen neue Arbeitsbedingungen ausgearbeitet werden.

Zinklösung: Als Standardlösung wurde eine Lösung von Zinksulfat benutzt, die 1 g Zn im Liter enthielt und entsprechend verdünnt wurde.

a) Nachprüfung der Kaliumquecksilberrhodanid-Reaktion.

Empfindlichkeit: Die Reaktion ist sehr empfindlich. 10 γ Zn sind noch eindeutig nachzuweisen. Die Analysendaten lauteten:

1) 50 γ Zn +
2) 20 γ Zn +
3) 10 γ Zn +
4) 0 γ Zn —

Nachweis in Gegenwart anderer Elemente: Die mit Kupfer und Kobalt auftretenden Fällungen sind mit der des Zinks isomorph. Auch Cadmium stört. Andere, nicht störende Elemente verändern den Habitus der Kristalle wesentlich. Dieser Nachweis dürfte daher alles andere als eindeutig sein. Wenn Short[60]) auch das Kaliumquecksilberrhodanid als mikrochemisches Reagens mit folgenden Worten verteidigt: „Kaliummercurirhodanid ist für die Mikrochemie das geeignetste Reagens, das bisher bekannt ist", so muß er gleich darauf einschränken: „Es gibt empfindliche und zufriedenstellende Nachweisreaktionen mit Lösungen, die Zink, Kupfer, Kobalt, Nickel, Eisen, Silber und Gold enthalten, vorausgesetzt, daß nur ein Metall in der Lösung vorhanden ist." Da in Mineralien in den seltensten Fällen nur

57) W. H. Cone u. L.C. Cady, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2214 1927.
E. Eegrive, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **74**, 228 1928.
58) A. del Campo Cerdan, Ann. chim. anal. appl. **14**, 205 1909.
K. Fabisch, Verhdl. geol. Bundesanstalt Wien 1929, Sep.
Ztschr. f. anal. Chem. **82**, 382 1930.
59) H. Fischer, Mikrochemie 8, 319 1930.
Ztschr. f. angew. Chem. **42**, 1025 1929.
Wiss. Veröffentl. Siemens-Konzern **4**, 158, 1925.
60) M. N. Short, op. cit. S. 129.

eins dieser Metalle allein vorhanden ist, dürfte auch dieser Nachweis — wenigstens für die Identifikation von Zinkmineralien, wofür er hier geprüft wurde — nicht geeignet sein.

b) Nachprüfung der Reaktion mit Kaliumferricyanid und Diphenylamin.

Mit Kaliumferricyanid und Diphenylamin entsteht in essigsaurer Lösung je nach den Fällungsbedingungen mit Zink ein violetter, grüner oder brauner Niederschlag.

Reagenslösung: Die Analysen wurden mit einer Reagenslösung ausgeführt, die aus einem Gemisch von 5 ccm Kaliumferricyanid, 5 Tropfen einer 10%igen Lösung von Diphenylamin in Eisessig, 1 ccm gesättigter Natriumacetatlösung und 2 ccm 2 n Essigsäure bestand.

Empfindlichkeit: Mit 0,2 ccm der Reagenslösung ließen sich noch 8 γ Zn nachweisen. Die Analysendaten lauteten:

1) 10 γ Zn +
2) 8 γ Zn +
3) 6 γ Zn ?
4) 0 γ Zn —

Nachweis in Gegenwart anderer Elemente: Von den Begleitelementen stört vor allem das Kupfer diese Reaktion. Man könnte das Zink von den übrigen Schwermetallen dadurch abtrennen, daß man das Mineral mit Aetznatron aufschließt. Hierbei soll Zink als Zinkat in Lösung gehen, während die nicht amphoteren Metalle als Hydroxyde ungelöst bleiben. Durch das Ansäuern des Aufschlusses mit Essigsäure entstehen größere Mengen Natriumacetat, die die Empfindlichkeit der Reaktion stark herabsetzen. Die Blindprobe ist bei Verwendung des Aufschlusses auch nicht eindeutig negativ. Diese Reaktion scheidet also ebenfalls für die Mineralanalyse als unbrauchbar aus.

Die Verwendnug von Diäthylanilin anstatt des Diphenylamins dürfte keine Aenderung zur Folge haben. Denn der Reaktionsmechanismus ist wohl folgender: Kaliumferricyanid oxydiert das aromatische Amin unter Bildung von Ferrocyanid. Dieses gibt mit dem Zink Zinkferrocyanid, das durch Adsorption der organischen Oxydationsprodukte gefärbt wird. Welche organische Verbindung dabei adsorbiert wird, dürfte gleichgültig sein. Immer stören dagegen Elemente, die mit Ferrocyanid gefällt werden, wie Cadmium, Kupfer, Eisen und Mangan.

c) Nachprüfung der Reaktion mit Resorcin.

Mit ammoniakalischer-alkoholischer Resorcinlösung gibt Zink eine dunkle Färbung.

Empfindlichkeit: Mit 0,1 ccm Resorcin lassen sich noch 10 γ Zn nachweisen. Die Analysen ergaben:

1) 1 mg Zn mit 1 ccm Resorcin +
2) 1 mg Zn mit 0,2 ccm Resorcin +
3) 0,5 mg Zn mit 0,1 ccm Resorcin +
4) 0,1 mg Zn mit 0,1 ccm Resorcin +
5) 50 γ Zn mit 0,1 ccm Resorcin +
6) 10 γ Zn mit 0,1 ccm Resorcin +
7) 0 γ Zn mit 0,1 ccm Resorcin —
8) 0 γ Zn mit 1 ccm Resorcin —

Nachweis in Gegenwart anderer Elemente:

Die Beimengungenen rufen ähnliche Färbungen hervor. Deshalb wurde eine Abtrennung durch Fällung mit Natronlauge versucht. Es scheint aber, daß das Zink, anstatt als Zinkat ins Filtrat zu gehen, von den Hydroxyden adsorptiv zurückgehalten wird. Ein Aufschluß mit Aetznatron und Peroxyd bleibt auch ohne Erfolg. Entweder wird auch hier das Zink zurückgehalten, oder aber die Empfindlichkeit ist stark herabgesetzt. 0,5 mg Zn ließen sich so nicht nachweisen. Also ist auch der Nachweis des Zinks mit Resorcin in Mineralien nicht möglich.

d) Nachprüfung und Abänderung der Dithizonreaktion.

Der empfindlichste Nachweis des Zinks auf Grund einer Farbreaktion ist der mit Dithizon. Beim Schütteln der Probelösung mit einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff soll die Farbe der Tetrachlorkohlenstoffphase, die vorher grün war, nach himbeerrot umschlagen. Es entsteht dabei ein in Tetrachlorkohlenstoff lösliches inneres Komplexsalz des Zinks mit Dithizon. Die Reaktion ist aber in dieser Form in keiner Weise spezifisch[61]). Blei, Kupfer und Quecksilber geben ähnliche Färbungen, ebenso andere Schwermetalle. Außerdem ist die Reaktion derart überempfindlich, daß bereits mit den im normalen destillierten Wasser enthaltenen Spuren von Metallen ein Farbumschlag von grün nach rot erfolgt. Doppelt destilliertes Wasser reagiert beim Schütteln nicht mit Dithizon. Da man es dem Mineralogen kaum zumuten kann, für diesen speziellen Zweck sich Wasser zweimal zu destil-

---

61) H. Wölbling u. B. Steiger, Ztschr. f. angew. Chem. **46**, 276 1933.

lieren, und die nötige Spezifität ohnehin nicht gegeben ist, kommt die Dithizonreaktion in dieser Form für die Mineralanalyse nicht in Frage.

Es wurde daher versucht, mit Dithizon weniger (wenn auch hinreichend) empfindliche und für Zink spezifische Nachweisbedingungen zu finden.

Schüttelt man eine alkalische Zinklösung mit 0,5 ccm einer Dithizonlösung (10 mg Dithizon in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst), so färbt sich nicht nur die Tetrachlorkohlenstoffschicht rot, sondern auch die darüber befindliche wässrige Lösung. Nimmt man diese Rotfärbung der wässrigen Phase als Kriterium für die Anwesenheit von Zink, so lassen sich beim Schütteln von je 0.5 ccm 2 n Natronlauge und Dithizonlösung noch 5 γ Zn nachweisen.

Empfindlichkeit: Die Analysendaten waren:

1) 50 γ Zn +
2) 25 γ Zn +
3) 12.5 γ Zn +
4) 10 γ Zn +
5) 5 γ Zn +
6) 2 γ Zn —
7) 1 γ Zn —
8) 0 γ Zn —

Nachweis in Gegenwart anderer Elemente: Je 500 γ der in Mineralien möglichen Beimengungen gaben in der Tetrachlorkohlenstoff- und in der wässrigen Phase folgende Färbungen:

	a) Tetrachlorkohlenstoff-	b) wässrige Phase
Ag	rosa	trübe
As	rot	gelb
Cd	rot	farblos
Cu	grünbraun	farblos
Fe	rosa	gelb
Hg	rot	farblos
Mn	gelb	gelb
Pb	rosa	gelb
Sb	bräunlich	farblos

Man sieht daraus deutlich, wie wenig spezifisch die Rotfärbung der Tetrachlorkohlenstoffschicht ist. Dagegen färbt keines der untersuchten Elemente die wässrige Lösung rot. Dies ist also für Zink spezifisch. An der Trennungsschicht beider Phasen bilden sich bei allen Elementen außer den amphoteren Nieder-

schläge. Im allgemeinen haben sie die Farbe der Hydroxyde, mit Silber jedoch entsteht ein violetter, mit Blei ein roter Niederschlag.

Die Rotfärbung der wässrigen Phase tritt auch in Anwesenheit der Beimengungen, mit Ausnahme von Cadmium, Kupfer und Quecksilber ein. Je 50 γ Zn lassen sich neben je 50 γ Ag, As, Fe, Mn, Pb und Sb eindeutig nachweisen, während neben der gleichen Menge Cd, Cu und Hg die Zinkreaktion ausbleibt.

Ein Versuch, die störenden Elemente vorher mit 2 n Natronlauge auszufällen und nach Filtration das Zink in der klaren Lösung nachzuweisen, mißlingt. Wahrscheinlich wird das Zink oder wenigstens ein beträchtlicher Teil an den Hydroxyden durch Adsorption zurückgehalten. Ein Zusatz von Kaliumcyanid maskiert das Kupfer nicht, verhindert aber die Zinkreaktion. Auch durch Zusatz von Kaliumjodid oder Ammonsalz läßt sich das Kupfer nicht maskieren. Ein Fällen des Kupfers mit Kaliumjodid und Filtrieren bleibt ohne Erfolg, weil im Filtrat noch immer Kupfer in Spuren nachzuweisen ist.

Durch eine Fällung mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung lassen sich die störenden Elemente entfernen. Die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff verhindert aber die Zinkreaktion. Dieser muß also weggekocht werden. Der Trennungsgang gestaltet sich dann folgendermaßen: Lösen des Minerals auf dem Uhrglas, Umfüllen des Gelösten in ein Emichsches Spitzröhrchen, Fällen mit Schwefelwasserstoff, Zentrifugieren, Abhebern der Lösung auf ein Uhrglas und Verdampfen des Schwefelwasserstoffs. Es ist zweckmäßig, den Zinknachweis jetzt auf dem Uhrglase auszuführen, um ein nochmaliges Umfüllen in ein Reagenzglas und damit Substanzverluste zu vermeiden. Die Arbeitsvorschrift hierfür lautet:

Auf einem Uhrglas wird ein Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen 2 n Natronlauge und mehreren Tropfen Dithizon versetzt. Man rührt unter Anblasen so lange mit einem Glasstäbchen, bis sämtlicher Tetrachlorkohlenstoff verdampft ist. Eine himbeerote Lösung zeigt Zink an. Die Farbe eventuell auftretender Flocken bleibt unberücksichtigt.

Ein weiterer Vorteil dieser Arbeitsweise besteht darin, daß das Cadmium (ein häufiger Begleiter des Zinks) nicht stört, im Gegensatz zu der Ausführungsform im Reagenzglas. Bei An-

wesenheit von Kupfer und Quecksilber bleibt die Zinkreaktion nach wie vor aus. Die Erfassungsgrenze ist die gleiche wie im Reagenzglas, nämlich 5 γ Zn.

Beleganalysen:

Empfindlichkeit: Die Analysendaten für reine Zinklösung lauteten:

1) 50 γ Zn +
2) 5 γ Zn +
3) 2,5 γ Zn —
4) 0 γ Zn —

Nachweis in Gegenwart anderer Elemente: Je 50 γ der möglichen Begleitelemente ergaben.

Ag violette Flocken
As gelborange Lösung
Cd bräunliche Flocken
Cu braune Trübung
Fe gelbe Flocken
Hg schwachrosa Lösung
Mn braune Flocken
Pb rote Flocken
Sb hellorangegelbe Lösung

Mit je 50 γ Zn gaben je 50 γ dieser Elemente eine positive Reaktion. mit Ausnahme des Cu und Hg. Jedoch ließen sich 50 γ Zn neben 50 γ Cu bzw. Cd. nach Abtrennung durch H_2S in salzsaurer Lösung, eindeutig nachweisen.

Mineralanalyse: Bei Abwesenheit von Kupfer und Quecksilber gestaltet sich der Zinknachweis in Mineralien folgendermaßen: Man löst in wenigen Tropfen Säure. dampft die klare Lösung ein. nimmt mit einem Tropfen 2 n Natronlauge auf und verrührt mit Dithizon unter Anblasen. Ist die Lösung nach dem Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs rot gefärbt. ist Zink vorhanden. — Bei Anwesenheit von Kupfer und Quecksilber muß man folgenden Trennungsgang benutzen: Das Mineral wird in Säure gelöst. die klare Lösung zur Trockene verdampft. mit 1—2 Tropfen 2 n Salzsäure aufgenommen. in ein Emichsches Spitzröhrchen umgehebert. Schwefelwasserstoff eingeleitet. zentrifugiert. die klare Lösung auf ein Uhrglas abgehebert. eingedampft. mit einem Tropfen 2 n Natronlauge aufgenommen und mit Dithizon unter Anblasen bis zum Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs verrührt. Eine Rotfärbung der Lösung zeigt die Anwesenheit von Zink an.

Nach diesen Vorschriften wurden folgende Mineralien untersucht:

1 mg eines angeblich Zn-haltigen Mimetesits von Tsumeb (frei von Hg und Cu) —
0,4 mg einer Zinkblende von Freiberg (Sachsen), (viel Fe, kein Cu und Hg) +
0,5 mg einer Zinkblende mit unbekanntem Fundort (wenig Fe, Cu- und Hg-haltig?) +
0,2 mg einer Zinkblende von Ammeberg (Schweden), (Fe-reich, kein Cu und Hg) +
0,4 mg einer Zinkblende von Santander (frei von Cu und Hg) +

2. Die Reaktion des Cadmiums mit Diphenylcarbazid.

Der Nachweis des Cadmiums mit kristallochemischen Methoden ist besonders schwierig, weil Zink in den meisten Fällen dieselben Kristallformen liefert. Die älteren Arbeiten in dieser Richtung sind daher sämtlich für die Mineralanalyse unbrauchbar. Aus demselben Grunde scheiden auch die folgenden neueren Nachweisreaktionen nach der klassischen Methode aus: mit Ammoniumrhodanid und Hydrazin[62]), mit Chinolin[63]), mit Pikrinsäure[64]), mit Pyridin und Bromid[65]), mit Brucin oder Chinin und Bromid[66]), mit Ammoniumrhodanid und Anilin[67]), sowie mit Kupferon[68]). Der Nachweis nach Pavelka und Kolmer mit Ntirophenolarsinsäure[69]) scheint eindeutig und störungsfrei zu sein. Leider geben die Autoren nicht an, um welche der isomeren Nitrophenolarsinsäuren es sich dabei handelt. Auf eine Nachprüfung mußte daher verzichtet werden. Wegen mangelnder Spezifität sind die Farbreaktionen mit Ammoniak und Resorcin[70]). sowie mit Dithizon[71]) nicht zu verwerten.

Feigl und Neuber[72]) geben einen Nachweis für Cadmium an, der neben Kupfer, Blei und Quecksilber spezifisch sein soll. Als Reagenslösung wird eine kalt gesättigte Lösung von Diphenylcarbazid in 90%igem Alkohol mit festem Kaliumrhodanid gesättigt

62) P. Ray u. P. B. Sarkar, Mikrochemie, Emich-Festztschr. 243 1930.
63) J. M. Korenman, Parm. Zentralhalle **71**, 769 1930.
64) J. M. Korenman, Journ. chem. Ind. (russ) 8, 276 1931. Ref. Chem. Zentrbl. 1931 II, 282.
65) J. M. Kolthoff u. H. Hamer, Pharm. Weekbl. **6**, 1222 1924. Mikrochemie **2**, 92 1924.
66) A. Martini, Anales Asoc. quim. Argent. **15**, 52 1927.
67) A. Martini, Mikrochemie **7**, 30 1929.
68) A. Martini, Mikrochemie **6**, 152 1928.
69) F. Pavelka u. E. Kolmer, Mikrochemie 8, 277 1930.
70) L. Bey, Bull. Soc. Chim. France (4), **47**, 1192 1930.
71) H. Fischer, loc. cit.
72) F. Feigl u. F. Neuber, Ztschr. f. anal. Chem. **62**, 378 1923.

und mit einigen Kaliumjodidkristallen versetzt. Die Probelösung wird auf ein mit der Reagenslösung getränktes Filtrierpapier gebracht und der feuchte Fleck kurz über eine Ammoniakflasche gehalten. Ein dabei entstehender violetter Fleck soll für Cadmium spezifisch sein.

Bei der Nachprüfung ergab sich, daß schon destilliertes Wasser auf dem Reagenspapier bei nachträglichem Anräuchern mit Ammoniak eine rotviolette Färbung gibt. Wie es scheint, soll das Papier nach dem Anräuchern getrocknet werden, was aber aus der Vorschrift nicht hervorgeht. Verfährt man so, so ist die Blindprobe fast negativ. Jedoch ist immer noch ein hellrosa Fleck zu sehen. Blei soll durch den Kaliumjodidzusatz als Jodid in der Mitte des Tropfens gefällt werden. Dieser zeigt aber immer noch einen deutlichen violetten Rand. Auch das Kupfer, das als Rhodanid gefällt werden soll, gibt keine eindeutig negative Reaktion. Ein Versuch, das Blei, das anscheinend vorher nicht quantitativ gefällt war, durch Zusatz von mehr Kaliumjodid auszuschalten, stört die Cadmiumreaktion. Tüpfelt man das trockene Reagenspapier vorher mit Kaliumjodid an, so bleibt zwar das Blei als Jodid in der Mitte des Flecks, aber bei Anwesenheit von Cadmium bleibt die Violettfärbung aus. Auch vorheriges Antüpfeln mit Natriumsulfat hält das Blei zurück. Aber dadurch wird die Färbung des Kupfers der des Cadmiums noch ähnlicher.

Die Begleiter des Cadmiums in den eigentlichen Cadmiummineralien: Eisen, Mangan und vor allem Zink stören erheblich. Es ließe sich eine Trennung von diesen Elementen durchführen, indem man das Cadmium in salzsaurer Lösung als Sulfid fällt. Da aber die Blindprobe nicht vollkommen negativ ausfiel, wurde dieser Nachweis als unbrauchbar für die Mineralanalyse verworfen.

II. Neue Nachweismethoden von Niob und Tantal in Mineralien.

1. Nachweis von Tantal durch Hydrolyse der Tantalsäure.

Für den mikroanalytischen Nachweis des Tantals sind bisher nur vier Reaktionen bekannt. Der Nachweis als Natriumtantalat, das durch Schmelzen mit Soda gebildet wird[1]), ist wenig charakteristisch. Beim Neutralisieren einer flußsauren Tantallösung mit Pottasche sollen Prismen von Kaliumtantalfluorid (K_2TaF_7) ausfallen, die sich unter dem Mikroskop bei gleichzeitiger Anwesen-

1) K. Haushofer, Sitzungsber. Bayr. Akad. 1899, 3.

heit von Niob deutlich von den ebenfalls entstehenden Tafeln von Kaliumnioboxyfluorid ($K_2NbOF_5 + H_2O$) unterscheiden lassen[2]). Nach Powell und Schoeller[3]) ist dieser Nachweis unsicher. Anstatt dessen empfehlen diese Autoren eine Farbreaktion mit Tannin, die aber erst durch Anwendung eines umständlichen Trennungsgangs eindeutig wird. Meyer und Hauser[4]) geben einen Nachweis als $K_4(Ta_4O_5F_{14})$ an. Diese Verbindung entsteht beim Kochen der Lösung von Kaliumtantalfluorid.

Die Farbreaktion eignet sich wegen ihres umständlichen Trennungsganges schlecht zum Nachweis des Tantals in Mineralien, vor allem wenn es sich um kleinere Mengen handelt. Die Identifizierung als Natriumtantalat ist für diesen Zweck zu wenig spezifisch. Die komplexen Fluoride lassen sich zwar isolieren, doch ist das Arbeiten mit der Flußsäure mit Unbequemlichkeiten verbunden. Sie erfordert Platingefäße, ätzt die Präparatenträger an und schadet dem Mikroskop. Außerdem ist es kaum möglich, genaue Kristallisationsbedingungen anzugeben. Auch ist die Empfindlichkeit dieser Reaktion nicht sehr groß. Daher wurde darauf verzichtet, mit ihrer Hilfe einen Nachweis des Tantals in Mineralien auszuarbeiten.

Geeigneter erscheint die Eigenschaft der Erdsäuren, aus schwefelsaurer Lösung nach längerem Kochen als Gele auszuflocken. Dies Verhalten ist zwar in keiner Weise spezifisch, aber die ebenfalls aus saurer Lösung hydrolysierenden Verbindungen Kieselsäure, Zinnsäure und Wolframsäure lassen sich unschwer von den Erdsäuren trennen. Dagegen ist es recht schwierig, zu verhindern, daß nicht gleichzeitig mit Niob- und Tantalsäure auch Titandioxyd ausflockt[5]).

Die Hydrolyse der Erdsäuren geschieht folgendermaßen: Sie werden durch Schmelzen mit Bisulfat aufgeschlossen. Die Schmelze wird in einem Gemisch gleicher Teile 10%iger Schwefelsäure und 3%igen Wasserstoffperoxyds gelöst und die Lösung längere Zeit unter Zusetzen von Bisulfit gekocht, wobei Niob- und Tantalsäure ausflocken. Beim Lösen der Schmelze in peroxyd-

---

2) L. Weiss u. Landecker, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **64**, 65 1900.
3) A. R. Powell u. W. R. Schoeller, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **151**, 233 1926.
4) R. J. Meyer u. O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren, Stuttgart 1921, S. 185.
5) R. J. Meyer u. O. Hauser, op. cit. S. 126 u. 182—184.

haltiger Schwefelsäure bilden sich wohl die sehr beständigen Persäuren $HNbO_4$ und $HTaO_4$[6]), die durch den Zusatz des Bisulfits in die leichter hydrolysierenden normalen Säuren übergeführt werden.

Es wurde versucht, die Hydrolyse der Erdsäuren in Gegenwart von organischen Farbstoffen vorzunehmen. Der Farbstoff wurde zugesetzt, um entweder durch eine spezifische Reaktion der Erdsäuren, etwa durch Bildung innerer Komplexsalze, die Niob- bzw. Tantalsäureflocken von denen der Titansäure unterscheiden zu können, oder aber um wenigstens die Flocken besser sichtbar zu machen; denn diese sind in kleinen Mengen in der Flüssigkeit nur schwer zu erkennen. Es wurden auch Farbstoffe mit basischen Gruppen verwandt, die mit den Säuren Komplexsalze liefern sollten. Alle Versuche in dieser Richtung blieben aber ohne Erfolg.

Es gelang nicht, einen wasserlöslichen Farbstoff zu finden, der unter den heftigen Bedingungen der Hydrolyse nicht zerstört wurde oder nicht durch den starken Sulfatgehalt der Lösung ausflockte. Eine Anfärbung der Gelflocken erfolgte nie.

Sowohl Alizarin als auch das Natriumsalz der Alizarinsulfosäure färbten nur die Lösung. Chinalizarin fiel bereits durch Schwefelsäure aus. Alizarinbisulfit wurde ebenso wie Alizaringrün G durch Natriumsulfat ausgeflockt. Säurealizarinblau D wurde durch schweflige Säure zerstört. Auch Malachitgrün und seine Leukobase erwiesen sich als ungeeignet.

Der von vornherein wenig aussichtsreiche Versuch, mit anorganischen Farbstoffen oder gefärbten Komplexsalzen anzufärben, mißlang ebenfalls. So wird Molybdänblau durch Wasserstoffperoxyd entfärbt. Auch ein so beständiger Komplex wie $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ wird unter den heftigen Hydrolysenbedingungen ebenfalls zerstört.

Es wurde daher versucht, Hydrolysenbedingungen zu finden, bei denen zwar die Erdsäuren ausgeflockt werden, die Titansäure aber in Lösung bleibt. Die Titan- bzw. Niob- und Tantallösungen für diese Versuche wurden folgendermaßen dargestellt: Die

---

6) P. Melikoff u. L. Pissarjewsky, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **20**, 340 1899.

Säuren bzw. Säuregemische wurden mit Bisulfat auf dem Luftbad geschmolzen — Glühen verhindert den quantitativen Aufschluß —, mehrmals mit wenig konz. Schwefelsäure abgeraucht und die Schmelze in dem Peroxyd-Schwefelsäuregemisch gelöst.

Versuchte man unter Zusatz von viel Natriumbisulfit zu hydrolysieren, so wurde die Lösung zu schwach sauer, und es fiel auch Titansäure aus. Beim Versuch, die Titansäure durch Zusatz von Salicylsäure in Lösung zu halten[7]), entstanden neue Schwierigkeiten: Da die Salicylsäure in Wasser schwer löslich ist, entstanden beim Kochen leicht Lösungen, die in Bezug auf Salicylsäure gesättigt waren. Beim Abkühlen fielen dann feine, verfilzte Nädelchen von Salicylsäure aus, die mit bloßem Auge kaum von den Gelflocken zu unterscheiden sind.

Unter Verwendung von schwefliger Säure gelingt es aber, Bedingungen zu finden, bei denen das Titan quantitativ in Lösung bleibt, während Tantal hydrolysiert. Ist Niob neben Tantal vorhanden, so fallen beide Erdsäuren zusammen aus, dagegen hydrolysiert tantalfreies Niob nicht.

Man verfährt folgendermaßen: Man schmilzt auf dem Luftbade mit ungefähr dem dreifachen Gewicht Natriumbisulfat, raucht mehrmals mit wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure ab, nimmt mit 1.5 ccm des Gemisches aus gleichen Teilen 10%iger Schwefelsäure und 3%igen Wasserstoffperoxyds auf, läßt 15 Minuten stehen, filtriert durch ein Jenaer Mikroglasfilter, setzt je 1 ccm Wasser und ca 0.2 n schweflige Säure zu, kocht in einem kleinen Jenaer Abdampfschälchen und gibt unter ständigem Kochen — am besten erhitzt man mit einem Mikrobrenner — als Ersatz für fortdampfendes Wasser allmählich 3 ccm schweflige Säure zu. Nach 10 Minuten Kochen sind bereits bei Anwesenheit von Tantal Flocken zu erkennen; man verdünnt mit etwas Wasser und kocht weitere 5 Minuten. Eine gelartige weiße Ausscheidung zeigt die Anwesenheit von Tantal an.

In Tantalmineralien sind folgende Beimengungen möglich: Eisen, Mangan, Niob und Zinn. Von diesen stören Eisen und Mangan nicht, ebensowenig Zinn, das ja als Zinndioxyd vorliegt und durch den Bisulfataufschluß nicht in Lösung gebracht wird. Niob hydrolysiert zwar auch, aber nur bei Anwesenheit von Tan-

---

7) R. J. Meyer u. O. Hauser, op. cit. S. 184.
8) R. J. Meyer u. O. Hauser, op. cit. S. 273.

tal. Eine Verwechslung mit Wolfram, das ja als gelbe Wolframsäure unter den Hydrolysenbedingungen ausfällt, ist wegen des verschiedenen Aussehens schon wenig wahrscheinlich. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit besteht darin, daß Tantalsäure im Gegensatz zu Wolframsäure unlöslich in Laugen ist.

Zinn(4)salze in Lösung hydrolysieren unter den Versuchsbedingungen. Doch hat dies für die Mineralanalyse keine Bedeutung, da ja die Zinnbeimengungen der Tantalmineralien stets oxydischer Art sind.

Die Erfassungsgrenze für reines Tantalpentoxyd liegt bei 500 γ entsprechend 410 γ Ta. Wegen der geringeren Empfindlichkeit empfiehlt es sich, hier von größeren als sonst zur Mineralmikroanalyse üblichen Substanzmengen auszugehen (etwa 3 mg). In einem Gemisch von Niob- und Tantalsäure liegt die Erfassungsgrenze, wenn man nur den Tantalgehalt berücksichtigt, niedriger. Da aber das Niob mit dem Tantal zusammen ausgefällt wird, muß auch dieses mit berücksichtigt werden. Dann bleibt die Erfassungsgrenze unverändert. Viel Kieselsäure setzt die Empfindlichkeit der Hydrolyse stark herab, vielleicht durch Bildung einer komplexen Heteropolysäure. Während das dreifache Gewicht an Siliciumdioxyd auf die Hydrolyse der Tantalsäure keinen Einfluß zu haben schien, flockten bei Anwesenheit der neunfachen Menge selbst größere Tantalmengen nicht aus. Da aber die Kieselsäure in den nur oxydisch vorkommenden Tantalmineralien nicht als Bestandteil, sondern höchstens als Gangart erscheint, hat dies praktisch keine Bedeutung.

Beleganalysen:

Tantal- bzw. Niobsäure: Die Tantalsäure wurde aus einer Lösung von käuflichem K_2TaF_7 (Kahlbaum) durch Fällen mit Ammoniak und Verglühen hergestellt. Die Niobsäure enthielt 1% Hafnium und war tantalfrei[9]).

Empfindlichkeit und Nachweis in Gegenwart anderer Elemente:

1) 3 mg SiO_2 —
2) 1 mg TiO_2 —
3) 0,5 mg Nb_2O_5 (tantalfrei!) —
4) 3 mg SnO_2 —
5) 10 mg Na_2SnCl_6 +
6) 3 mg Na_2WO_4 gelbe Ausscheidung, löslich in Laugen.

9) Für die freundliche Ueberlasung dieses Präparats sei Herrn Prof. G. von Hevesy auch an dieser Stelle bestens gedankt.

7) Ta_2O_5 allein 1 mg +
8) Ta_2O_5 allein 0,7 mg +
9) Ta_2O_5 allein 0,5 mg +
10) (Nb_2O_5 u. Ta_2O_5) gleiche Teile (mit 1.5 mg SiO_2) 0.5 mg +
11) (Nb_2O_5 u. Ta_2O_5) gleiche Teile (mit 0.75 mg SiO_2) 0.25 —
12) Ta_2O_5 (mit 4,5 mg SiO_2) 0,5 mg —
13) Ta_2O_5 (mit 6,3 mg SiO_2) 0,7 mg —
14) Ta_2O_5 (mit 9 mg SiO_2) 1 mg —

2. a) Versuche mit dreiwertigem Niob.

Bei der großen chemischen Aehnlichkeit der Elemente Niob und Tantal ist es nicht verwunderlich. daß die mikrochemischen Nachweise für Niob dieselben sind wie für Tantal[10]).

Der wichtigste Unterschied zwischen den sonst in ihrem chemischen Verhalten so gleichartigen Elementen ist der. daß das Tantal nur fünfwertig sein kann. während das Niob sowohl drei- wie fünfwertig auftritt. Die Niob(3)verbindungen entstehen bereits durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff. Sie sind gefärbt. Da durch die Reduzierbarkeit eine Unterscheidungsmöglichkeit des Niobs vom Tantal[11]) gegeben ist. wurde das bisher wenig bekannte Verhalten von Niob(3)lösung gegenüber einigen Reagentien näher untersucht. um so eine spezifische Niobreaktion zu finden.

Nach K i e h l und H a r t[12]) ist die Anwesenheit von Niob noch in 0.00032 molarer Lösung an einer schwachen Grünfärbung erkennbar. wenn das Niob in reduzierter Form als Niob(3)salz vorliegt. Gefärbte Lösungen geben aber bei der Reduktion auch viele andere Elemente. so z. B. Titan und Vanadium. Durch eigene Versuche wurde außerdem festgestellt. daß in solcher Verdünnung. wie sie die Autoren angeben. eine Färbung nicht mehr zu erkennen ist.[13])

Niob soll in saurer Lösung mit metallischem Zink und Kaliumrhodanid eine Gelbfärbung geben. die auch bei geringen Niobmengen auftreten soll[14]). Offenbar beruht diese Reaktion auch auf Bildung von Niob(3)salz. Es gelang jedoch nicht. sie so zu reproduzieren. daß eindeutige Ergebnisse erhalten wurden.

---

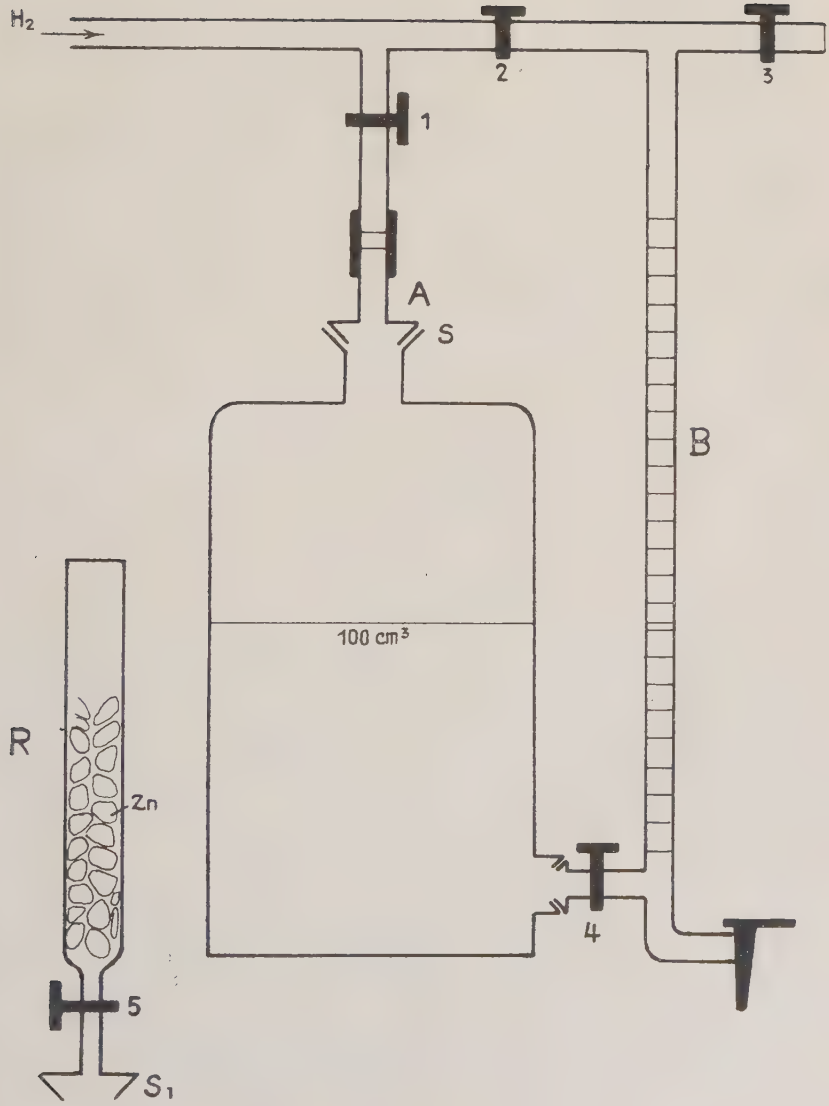
10) siehe S. 36/37.
11) Von diesem Unterschied haben z. B. auch F. D. M e t z g e r u. C. E. T a y l o r (Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **62**, 383 1909) zur Titration des Niobs mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Tantal Gebrauch gemacht.
12) S. J. K i e h l u. D. H a r t, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1608 1928.
13) siehe S. 42.
14) M. E. P e n n i n g t o n, Journ. Amer. chem. Soc. **18**, 38 1896.

Die Niob(3)lösung für die Versuche wurde folgendermaßen dargestellt: Eine eingewogene Menge Niobpentoxyd (7.2 mg) wurde mit Bisulfat geschmolzen und die Schmelze in einem Gemisch von gleichen Teilen 10%iger Schwefelsäure und 3%igen Wasserstoffperoxyds in Lösung gebracht. Diese wurde nun mit reinstem, arsenfreien Zink im Reduktor R (siehe Figur 1) zusammengebracht. Nach einiger Zeit nimmt die Lösung eine blaue — grüne — schmutzig graue Farbe an. Die Farbe wechselt je nach der Konzentration und ist evtl. durch Hydratisomerie bedingt[14]). Die Lösung wurde dann durch den Hahn 5 und Schliff S in die vorher geeichte (100 ccm) und bei geschlossenen Hähnen 1 und 3 und bei geöffneten Hähnen 2 und 4 von Wasserstoff durchspülte Flasche abgelassen und der Reduktor mehrmals mit schwefelsäurehaltigem Wasser nachgespült. Um eine während des Einfüllens möglicherweise eingetretene Oxydation rückgängig zu machen, wurden dann einige Zinkstücke in der Flasche quantitativ aufgelöst, der Reduktor entfernt und das Verbindungsstück A unter gleichzeitigem Ausströmenlassen von Wasserstoff durch die Hähne 1 und 4 aufgesetzt. Die Apparatur wurde ständig unter Wasserstoffdruck belassen. Wenn die Hähne 1, 3 und 4 geöffnet waren, während 2 geschlossen war, konnte die Bürette B gefüllt werden. Wenn 1, 3 und 4 geschlossen und 2 geöffnet waren, konnte eine bekannte Menge Niob(3)lösung abgelassen werden.

Die Lösung enthielt 50 mg Niob im Liter. Sie war fast farblos. Ihr Verhalten gegenüber Säuren, Basen, Natriumcarbonat, Ammonchlorid, Natriumphosphat, Ammonsulfid, Kaliumrhodanid, Kaliumferricyanid, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Zinn(2)chlorid und Bleinitrat war durchaus uncharakteristisch. Sie zeigte stark reduzierende Eigenschaften, so entfärbte sie Kaliumpermanganat, gab mit Ammonmolybdat Molybdänblau und rief in Ammoniummetavanadatlösung eine Gelbfärbung hervor. Die Niob(3)lösung oxydierte sich schnell an der Luft. Mit Farbstoffen wie Curcumin, Chinalizarin und alizarinsulfosaurem Natrium erfolgte keine Reaktion. Die ferner zur Bildung innerer Komplexsalze befähigten Reagentien wie Dimethylglyoxim, Dithizon und Diphenylcarbazid versagten hier. Jedoch gab die Niob(3)lösung mit seiner alkoholischen Lösung von Alizarin beim Kochen in essigsaurer, stark acetatgepufferter Lösung einen roten flockigen Niederschlag.

Die Lösung enthält von der Reduktion her Zink, außerdem hatte das verwandte Niobpentoxyd einen Hafniumgehalt von 1%.

Figur 1.



Daß der Niederschlag mit Alizarin keine Zinkverbindung ist, geht daraus hervor, daß eine Zinklösung unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion ergibt. Auch auf den Hafniumgehalt läßt sich diese Niederschlagsbildung nicht zurückführen, denn Zirkon, das ja in fast allen seinen Reaktionen dem Hafnium gleicht, gibt unter den Versuchsbedingungen zwar eine stark gefärbte Lösung, aber keinen Niederschlag. Dies rührt daher, daß ein Sulfato-Komplex entsteht, der die Bildung des Zirkon-Alizarinlackes verhindert[15]). Die roten Flocken stellen also tatsächlich eine Verbindung des Niob dar.

b) Nachweis des Niobs als Verbindung von Niob(3)salz mit Alizarin.

Die Versuchsbedingungen zum Nachweis des Niobs mit Alizarin sind folgende: Man fügt zu der *2* n schwefelsauren Niob(3)lösung je 1 ccm *2* n Essigsäure, gesättigte Natriumacetatlösung und eine mit gleichen Volumen Alkohol verdünnte gesättigte alkoholische Alizarinlösung, kocht kurz auf und läßt ca. 1 Stunde stehen. Das Auftreten roter amorpher Flocken zeigt die Anwesenheit von Niob an.

Empfindlichkeit:

1) 150 γ Nb +
2) 100 γ Nb +
3) 50 γ Nb +
4) 25 γ Nb +
5) 10 γ Nb —
6) 0 γ Nb —

Es lassen sich also noch 25 γ Nb eindeutig nachweisen.

Bei der Nachprüfung dieser Vorschrift auf Eindeutigkeit zeigt es sich, daß es schwer ist, diese Reaktion für dreiwertiges Niob spezifisch zu gestalten. Niob(5)- und Tantallösungen geben zwar diese Reaktion nicht, doch bildet Aluminium, wenn nicht ganz genaue Aciditätsbedingungen eingehalten werden, auch einen roten Aluminium-Alizarinlack[16]). Titan(3)lösungen geben mit Alizarin grüne Flocken, die sich an der Luft allmählich zu roten oxydieren. Wahrscheinlich treten in einem bestimmten Aciditätsbereich diese Störungen nicht ein, jedoch liegt dieser Bereich in so engen Grenzen, daß es nicht gelingt, dafür eindeutige Bedingungen anzugeben. Versuche, diese Reaktion auf Tüpfelpapier

15) J. H. de Boer, Chem. Weekbl. **21**, 404 1924.
16) F. Feigl u. R. Stern, Ztschr. f. anal. Chem. **60**, 9 1921.

vorzunehmen, hatten keinen Erfolg. Ein Zusatz von Phosphat oder Pyrophosphat konnte die störenden Elemente nicht ausschalten. Es gelang aber, sie mit Tartrat zu maskieren. Die Arbeitsvorschrift lautet unter diesen Bedingungen: Die Substanz wird mit Bisulfat auf dem Luftbade geschmolzen und mehrmals mit wenig konz. Schwefelsäure abgeraucht. Die Schmelze wird in 0,5 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen 20%iger Schwefelsäure und 3%igen Wasserstoffperoxyds gelöst und mit Zinkspänen bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung reduziert. Es werden 0.5 ccm einer mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnten gesättigten alkoholischen Alizarinlösung zugefügt und das überschüssige Zink mit einem Glashaken entfernt. Schließlich werden 0.4 ccm 10%iger Schwefelsäure, 1 Tropfen gesättigte Natriumtatrat- und 0.5 ccm gesättigte Natriumacetatlösung zugegeben. Die durch den Alkohol ausgefällten Salze werden mit möglichst wenig Wasser gelöst, und die Lösung wird aufgekocht. Nach einstündigem Stehen zeigen rote Flocken die Anwesenheit von Niob an. Folgende Elemente, die evtl. in Niobmineralien vorkommen oder zu Verwechslungen Anlaß geben könnten, stören nicht: Al, Fe, Mn, Sn, Ta, Ti und SiO_2. Die Erfassungsgrenze liegt für reines Niobpentoxyd bei 350 γ Nb. Die Reaktion scheint aber bei Anwesenheit von Titan empfindlicher zu werden, vielleicht dadurch, daß das allein nicht ausfallende Titan bei Anwesenheit des Niobs von diesem mitgerissen wird.

Unter Umständen fällt manchmal etwas Alizarin aus. Dies ist aber unter dem Mikroskop als kristalliner Niederschlag deutlich von den armorphen Niob-Alizarinflocken zu unterscheiden. Die Anwesenheit von Phosphat stört.

Es ist wichtig, die in obiger Vorschrift angegebenen Aciditätsbedingungen genau einzuhalten. Ist die Lösung schwächer sauer, so ist die Reaktion auch bei Abwesenheit von Niob nicht immer eindeutig negativ ist — ist sie stärker sauer, so leidet die Empfindlichkeit.

Beleganalysen:

Empfindlichkeit:

1) 0,5 mg Nb_2O_5) +
2) 0,25 mg Nb_2O_5 (mit 2,25 mg SiO_2) —
3) 0,1 mg Nb_2O_5 (mit 0,9 mg SiO_2) —

Nachweis in Gegenwart anderer Elemente:

1) TiO_2 3 mg —
2) TiO_2 0,6 mg —

3) Ta_2O_5 0,5 mg —
4) Al 2 mg — (als $KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$)
5) ($Al_2O_3 + MnCO_3 + Fe_2O_3$) (gleiche Teile) 3 mg —
6) SnO_2 3 mg —
7) 0,6 mg TiO_2 u. 0,5 mg Nb_2O_5 +
8) 1,5 mg TiO_2 u. 0,25 mg Nb_2O_5 +

Da auch bei diesem Nachweis die Empfindlichkeit geringer ist. als sie sonst bei mikrochemischen Reaktionen üblich ist. geht man möglichst von Einwaagen von ca. 3 mg Mineral aus.

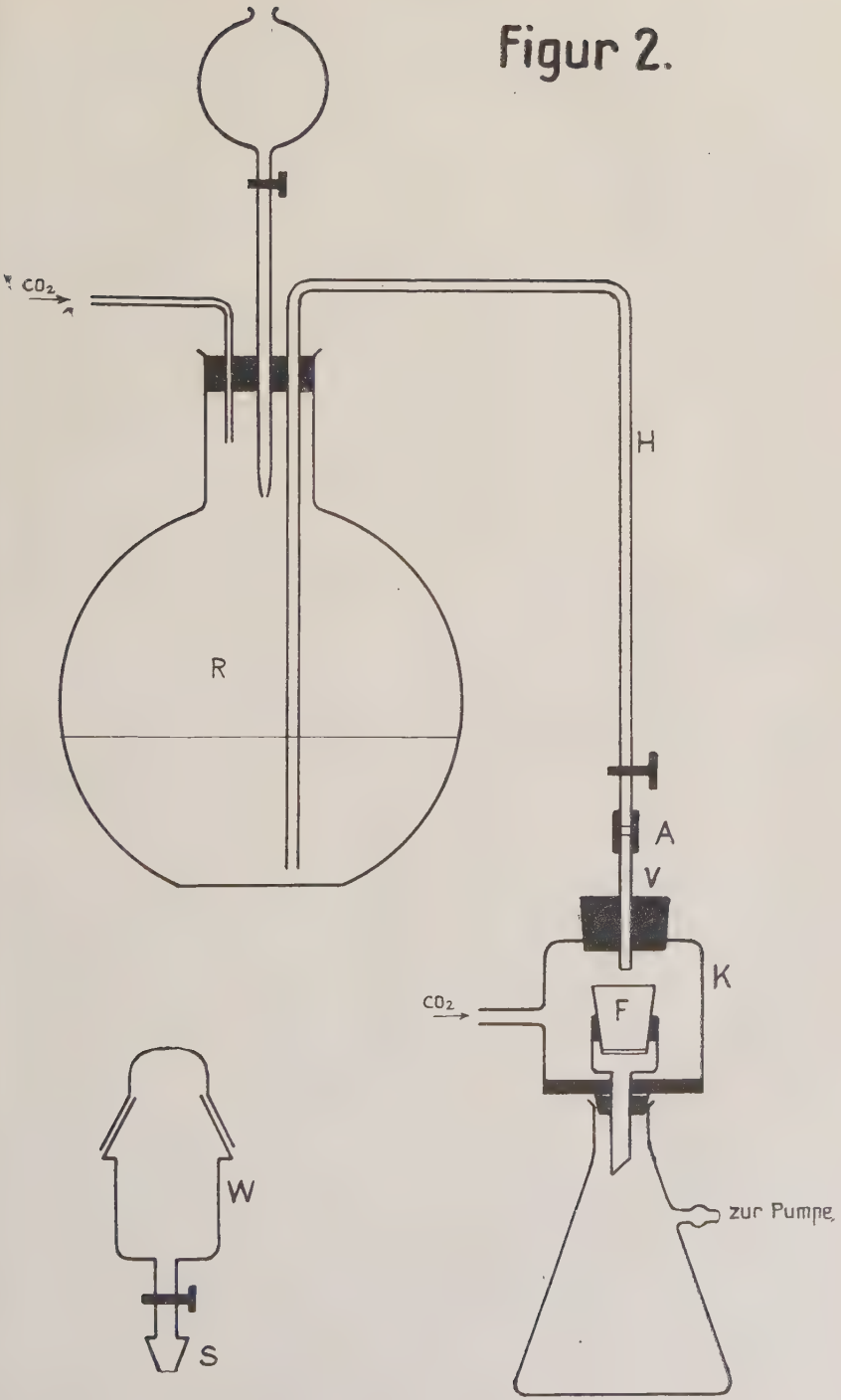
c) Untersuchung der Niob-Alizarinverbindung.

Es besteht die Frage. ob die zum Nachweis des Niobs verwendete Niob-Alizarinverbindung stöchiometrisch zusammengesetzt ist, oder aber. ob Niob und Alizarin nur durch Adsorptionskräfte gebunden werden. Außerdem ist festzustellen. ob das Niob in dem Alizarinlack in der dreiwertigen Stufe vorliegt.

Zur Analyse dieses Farblacks muß die Fällung. Filtration und Wägung des Lacks in einer indifferenten Gasatmosphäre (CO_2) unter Luftausschluß erfolgen.

Dies geschieht in folgender Apparatur (siehe Figur 2): Der Rundkolben R ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen, durch den das Zuleitungsrohr für Kohlendoxyd, ein Tropftrichter und der Heber H eingeführt sind. Dieser ist zu Beginn des Versuchs bis fast zum Stopfen herausgezogen und am Ende A mit einem Bunsenventil verschlossen. Der Kolben wird mit reinsten Zinkspänen beschickt, die Luft durch Kohlendioxyd vertrieben und die schwefelsaure Nioblösung durch den Tropftrichter hinzugefügt. Die Zinkmenge ist so bemessen. daß die Säure annähernd neutralisiert wird. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung ist die Lösung fast schwarz gefärbt. Nun wird wenig Schwefelsäure. alkoholische Alizarinlösung und Natriumacetatlösung hinzugegeben und aufgekocht. Nach kurzem Stehen der erkalteten Lösung haben sich die roten Flocken gebildet. Dann wird der Heber bis auf den Boden des Kolbens hinuntergeschoben, das Bunsenventil entfernt und bei A mit dem unter einer Kappe K in Kohlendioxyd-Atmosphäre befindlichen Filtertiegel durch das Verbindungsstück V verbunden. während aus beiden Oeffnungen bei A Kohlendioxyd ausströmt. Die gesamte Apparatur wird unter Kohlendioxyd-Druck gehalten. Durch den Hahn des Hebers kann man den Zufluß zum Filter regulieren; man muß dafür sorgen. daß der Boden des Tiegels während der Filtration nie trocken wird. da sich sonst die Poren verschmieren und keine Flüssigkeit mehr durch-

Figur 2.



läuft. Nach Beendigung der Filtration wird bei A unter Ausströmenlassen von Kohlendioxyd aus K geöffnet. V durch einen Tropftrichter ersetzt. durch den der Niederschlag mit ausgekochtem heißen Wasser und Aceton gut ausgewaschen wird. Das Aceton dient sowohl zur Entfernung des überschüssigen Alizarins als auch der letzten adsorbierten Wasserspuren. Die Farbe der Flocken ist weder durch Aceton noch durch Aether auswaschbar. Der Tiegel wird nun nach dem Abnehmen von K in ein Wägeglas W mit Schliffkappe gebracht. durch das Kohlendioxyd strömt. Da bei diesem Hinüberbringen des Tiegels eine Berührung mit Luft nicht zu vermeiden ist. wird vorher ein Stück feste Kohlensäure hineingelegt. Die Schliffkappe des Wägeglases wird erst nach längerem Durchspülen mit Kohlendioxyd fest aufgesetzt. Der Tiegel war vorher im evakuierten Wägeglas tariert worden. Er wird mit dem Lack an der Hochvakuumpumpe abermals evakuiert und gewogen. Nachdem so aus der Gewichtszunahme das Gewicht der Niob-Alizarinverbindung festgestellt ist. wird der Tiegel an der Luft im elektrischen Ofen bei 800° bis zur Gewichtskonstanz geglüht. wobei die organischen Bestandteile zerstört werden und reines. weißes Niobpentoxyd zurückbleibt.

2 Analysen derselben Fällung ergaben annähernd gleiche Werte für das Verhältnis Niobpentoxyd zu Alizarinlack. während bei einer anderen Fällung ein abweichendes Resultat erhalten wurde. Dies läßt den Schluß zu. daß es sich nicht um eine stöchiometrisch zusammengesezte. sondern um eine Adsoptionsverbindung handelt.

Beleganalysen:

Fällung I. 48,7 mg Alizarinlack ergaben 33,4 mg Nb_2O_5.
69,8 mg Alizarinlack ergaben 49,6 mg Nb_2O_5.
Fällung II. 38,8 mg Alizarinlack ergaben 22,1 mg Nb_2O_5.
28,1 mg Alizarinlack ergaben 17,2 mg Nb_2O_5.

Das Verhältnis Nb_2O_5 zu Lack betrug für

Fällung I. 0,686 und 0,711
im Mittel 0,698
Fällung II. 0,570 und 0,612
im Mittel 0,591

Um zu beweisen, daß das Niob in dem Lack wirklich dreiwertig vorliegt. wurde versucht. eine gewogene Probe in kochender konz. Salzsäure zu lösen und unter Luftausschluß mit Jod zu titrieren. Jedoch löste sich der getrocknete Lack nicht in der Salzsäure.

Qualitativ ließ sich jedoch der Versuch so durchführen, daß der ausgewaschene Alizarinlack in feuchtem Zustand mit konzentrier-

ter Salzsäure behandelt wurde, wobei er sich löste. Die Lösung reduzierte Jodlösung.

Da sich dieser Weg zur quantitativen Bestimmung des dreiwertigen Niobs im Alizarinlack als nicht gangbar erwies, wurde lediglich untersucht, ob eine gewogene Menge trockenen Niob-Alizarinlacks beim Liegen an trockener Luft durch Oxydation mit Luftsauerstoff eine Gewichtszunahme erleidet. Dies war der Fall. Das Verhältnis Niobpentoxyd zu Lack war bekannt. Es konnte also berechnet werden, wie groß die Gewichtszunahme ist, wenn das Niob sich tatsächlich von der dreiwertigen zur fünfwertigen Stufe oxydiert. Der berechnete Wert stimmte mit dem experimentell gefundenen überein.

Versuchsdaten:

Experimentell	Berechnet
46.8 mg Lack haben nach 14tägigem Liegen an trockener Luft um 3,4 mg zugenommen.	46.8 mg Lack aus Fällung II = 27,65 Nb_2O_5 = 10,4 mg Nb. Bei der Oxydation von Niob (3) zu Niob(5) sollen 3,3 mg Luftsauerstoff aufgenommen werden.

Es ist also einerseits bewiesen worden, daß der Niob-Alizarinlack eine Adsorptionsverbindung ist, andererseits, daß in ihm das Niob dreiwertig vorliegt.

3) Analye von Mineralien auf Niob- und Tantalgehalt.

Mit den oben angegebenen Methoden der Hydrolyse und der Bildung des Niob-Alizarinlacks wurden eine Anzahl Mineralien auf ihren Niob- und Tantalgehalt untersucht. In folgender Zusammenstellung bedeuten H die nach der Hydrolysenmethode, A die mit der Alizarinreaktion erhaltenen Resultate. Die mit X bezeichneten Analysen ließen sich nicht ausführen, da die zur Verfügung stehende Mineralmenge nicht ausreichte.

	1 mg H +	3 mg A —?
2) Ilmenit von Nigeria, Südwestafrika	3 mg H —	3 mg A —
3) Columbit von Middletown, U.S.A.	3 mg H + 1 mg H —	3 mg A +
1) Columbit von Ivigtut, Grönland	3 mg H +	3 mg A +?

4) Tantalit von Tammela, Finnland	X H	2,6 mg A +
5) Blomstrandin von Hitterö Norwegen	3 mg H —	3 mg A + 1 mg A —
6) Fergusonit mit unbekanntem Fundort	3 mg H +	3 mg A +
7) Koppit von Schelingen, Kaiserstuhl	3 mg H +	3 mg A —
8) Tantalit mit unbekanntem Fundort	X H	3 mg A —

Aus der Kombination beider Methoden lassen sich gewisse Schlüsse ziehen. So kann man von Mineral 1 sagen, daß es viel Tantal und wenig Niob enthält, da die Hydrolyse auch mit 1 mg Substanz deutlich positiv ausfiel, während 3 mg Substanz gerade an der Erfassungsgrenze der Alizarinreaktion liegen. Mineral 3 enthält nach Hevesy und Böhm[17]) 83,8% Erdsäuren, davon 24% Ta_2O_5, Mineral 5 nur 1% Ta_2O_5. Mineral 5 scheint also vorwiegend Niob zu enthalten.

Obige Minerallen enthielten zum Teil beträchtliche Mengen Titan, was an dem Auftreten der Peroxydreaktion beim Lösen des Aufschlusses zu erkennen ist, so vor allem die Mineralien 2 und 7.

Anhang.

Der Zinknachweis mit Dithizon in der qualitativen Analyse.

Im Gange der qualitativen Analyse liegt Zink zusammen mit den Metallen der Schwefelammongruppe vor. Bei Benutzung der gebräuchlichen Natronlauge-Wasserstoffperoxydtrennung wird es zusammen mit Aluminium und Chrom von Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan getrennt, wobei das Zink in Zinkat, das Aluminium in Aluminat und das Chrom in Chromat übergeführt werden. Der übliche Zinknachweis erfolgt nach Abtrennung von Aluminium und Chrom in essigsaurer Lösung entweder mit Schwefelwasserstoff oder Kaliumferrocyanid. Beide Reaktionen sind aber nicht immer eindeutig. Daher gab bisher der Zinknachweis in der qualitativen Analyse oft Anlaß zu Fehlern.

---

17) G. von Hevesy u. J. Böhm, Ztschr. f. anorgan. u. allgem. Chem. **164**, 69 1927.

Der Leitfaden von Riesenfeld führt in der Auflage von 1931[18]) die Dithizonreaktion zum Zinknachweis an. Als Ausführungsform wird neutrale oder schwach essigsaure Lösung angegeben; es wird nur die Farbe der Tetrachlorkohlenstoffphase berücksichtigt. Da die Reaktion in dieser Form überempfindlich und nicht spezifisch ist[19]). gibt sie keine zuverlässigen Resultate. Sie ist auch daher in der neueren Auflage von 1932 wieder fortgelassen worden.

Die Ausführungsform in alkalischer Lösung unter Berücksichtigung der Färbung der wässrigen Phase läßt sich für die gewöhnliche qualitative Analyse ebenso gut verwenden. wie für die Mikromineralanalyse. Sie hat sogar außer der absoluten Eindeutigkeit den Vorzug. daß Zink neben Aluminium und Chrom ohne Trennung nachgewiesen werden kann. Die Anwesenheit von Aluminium und Chrom stört ebensowenig wie das Peroxyd.

Die Vorschrift zum Nachweis des Zinks im Analysengang lautet: Eine Probe des Filtrats der Eisen-Mangan-Fällung wird mit ca. 1/4 bis 1/3 ihres Volumens einer Dithizonlösung — 10 mg Dithizon in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff — im Reagenzglas durchgeschüttelt. Zeigt die wässrige Phase nach dem Absitzen der Tetrachlorkohlenstoffschicht eine rotorange bis rote Färbung. so ist Zink vorhanden.

Enthält die Lösung Chromat, so ist sie bei Abwesenheit von Zink gelb gefärbt. Bei Anwesenheit von Zink schlägt die Farbe der Lösung um. Die wässrige Phase hat dann bei wenig Zink eine rotorange Farbe, etwa wie die des Dichromats, bei mehr Zink nimmt sie eine stärker rote Färbung an.

Beleganalysen:

Lösungen: Als Standardlösungen dienten Lösungen von Zinksulfat. Alaun und Kaliumchromat. die je 1 g Zn bzw. Al und Cr im Liter enthielten. außerdem wurden konzentriertere Lösungen unbekannten Gehalts verwandt.

---

18) E. H. Riesenfeld, Anorganisch-chemisches Praktikum, Leipzig 1931, S. 131.

19) siehe S. 31/32.

1) Peroxyd-Natronlaugegemisch —
2) viel Al —
3) viel CrO_4 —
4) viel Zn +
5) 1 mg Al —
6) 1 mg Cr —
7) 1 mg Zn +
8) viel Al u. Cr —
9) viel Al, Cr u. Zn +
10) je 1 mg Al, Cr —
11) je 1 mg Al, Cr, Zn +
12) viel Al u. Cr, 1 mg Zn +

Außerdem wurde die Zinkreaktion an ca. 30 Analysen des üblichen analytischen Trennungsganges, die alle Kombinationen zwischen Zink, Aluminium und Chrom enthielten, nachgeprüft. Die mit Dithizon erhaltenen Ergebnisse waren stets eindeutig und richtig.

Die Dithizonlösung ist nicht unbegrenzt haltbar. Sie soll kräftig grün gefärbt sein.

RÖNTGENANALYSE DES SYSTEMS CER-MAGNESIUM

Einleitung.

Die von Hume-Rothery[1]) aufgestellte „Valenzelektronenregel" besagt, daß das Verhältnis der Anzahl Valenzelektronen, die in einem binären intermetallischen System vorhanden sind, zu der Anzahl Atome für Verbindungen mit gleichem Gittertypus konstant sind. Zintl und Mitarbeiter[2]) fanden, daß für besonders unedle Komponenten diese Regel nicht mehr gültig ist. Das System Cer-Magnesium erschien besonders geeignet, die Gültigkeit der Valenzelektronenregel für Legierungen mit unedlem Komponenten nachzuprüfen, da beide Bestandteile unedle Elemente sind.

Bisherige Kenntnis des Systems.

Vogel[3]) hat dieses System mit Hilfe der thermischen Analyse untersucht. Auf Grund dieser thermoanalytischen Ergebnisse und unter Berücksichtigung der Schliffbilder gab er die Existenz von vier Verbindungen: CeMg, $CeMg_3$, $CeMg_9$ und Ce_4Mg an. Ce_4Mg ist nur in dem Temperaturintervall von 497 — 632° beständig. Die übrigen Verbindungen, von denen CeMg und $CeMg_3$ durch ein Maximum und $CeMg_9$ durch ein verdecktes Maximum im Schmelzdiagramm gekennzeichnet sind, schmelzen alle unter 800°, und zwar: CeMg bei 738°, $CeMg_3$ bei 780° und $CeMg_9$ bei 622°. CeMg ist besonders beständig in der Luft, es oxydiert sich auch bei bei längerem Liegen in der Luft nicht. Es bildet sich unter Volumenverminderung. $CeMg_9$ „zerrieselt" allmählich. Vogel stellte die Legierungen sämtlich durch Schmelzen im offenen Kohletiegel nach Tamann her. Eine Homogenisierung der Schmelzen konnte der Autor trotz Rührens mit einem Eisenrührer oft erst nach mehrfachem Umschmelzen erreichen.

---

1) W. Hume-Rothery, Journ. Inst. Met. **35**, 313 1926.

2) E. Zintl u. W. Dullenkopf, Ztschr. f. phys. Chem. B **16**, 195 1932.
E. Zintl u. G. Brauer, Ztschr. f. phys. Chem. B **20**, 245 1933.
E. Zintl u. S. Neumayr, Ztschr. f. Elektrochem. **39**, 86 1933.

3) R. Vogel, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **91**, 277 1915.

Hauptteil.

1) Die Verbindung CeMg.

a) Darstellung.

Cermischmetall wurde mit der dem Verhältnis Ce : Mg = 1 : 1 entsprechenden Menge Magnesium im Kohletiegel bei 800° zusammengeschmolzen und die Schmelze mit einem Eisendraht gerührt. Die erhaltene Legierung schien äußerlich vollkommen einheitlich zu sein. Vogel gibt an, daß eine Homogenisierung einer Schmelze dieser Zusammensetzung nie erreicht wurde. Die erschmolzene Legierung war silberglänzend, spröde und ziemlich hart.

b) Analyse.

Die Analyse erfolgte durch Lösen eines im Stickstoffstrom blankgefrästen Stückes in Schwefelsäure, zweimaliges Fällen des Cers als Hydroxyd bei Gegenwart von Ammonchlorid und Bestimmung des Magnesiums im Filtrat als Magnesiumpyrophosphat. Die Legierung enthielt 11.97 Gewichtsprozent Magnesium. Setzt man für das Atomgewicht des Mischmetalls das des Cers ein, so entspricht dies einer Zusammensetzung von 50.55 Atomprozent Magnesium und 49,45 Atomprozent Cer.

Versuchsdaten:

433,0 mg Legierung ergaben 298.8 mg $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 65,27 mg Mg.

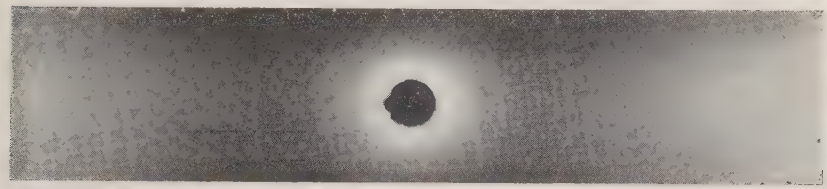
Die Legierung wurde nach der im hiesigen Institut üblichen Methode[4]) zur Debye-Scherrer-Aufnahme gebracht. Der Röntgenfilm zeigte ziemlich scharfe Interferenzlinien, die sich einem Gitter mit kubischer Translationsgruppe zuordnen ließen. Nur drei sehr schwache und eine kaum erkennbare Linie schienen von fremden Bestandteilen herzurühren. Die Gitterkonstante berechnete sich zu 3.903 ÄE. Die mittlere Abweichung vom Mittel betrug 0.006 ÄE. In der Tabelle 2 bedeutet 2r den Abstand der Außenkanten korrespondierender Linien, ϑ den Glanzwinkel. Die Linienintensitäten sind geschätzt und sind folgendermaßen bezeichnet: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst =

4) E. Zintl, A. Harder u. S. Neumayr, Ztschr. f. phys. Chem. A **154**, 92 1931.

sehr stark. Die relativen Intensitäten wurden unter Annahme von β-Messingstruktur berechnet nach

$$J \text{ proportional } H. \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta . \cos \vartheta} . / S /^2$$

worin H der Häufigkeitsfaktor und S der Strukturvektor ist. Die Uebereinstimmung der berechneten und gefundenen Intensitäten beweist, daß CeMg tatsächlich β-Messing-Struktur hat.



Figur 3.

Tabelle 2.

Pulverdiagramm von CeMg (50,55 Atomprozent Magnesium) Filmdurchmesser 57,3 mm. Rundblende 1 mm weit, 100 mm lang. Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Pulver unter Stickstoff hergestellt, nicht getempert. Stäbchendicke 0,5 mm.

2 r	ϑ gem.	ϑ ber.	Linien-schwärzung	Relative Intens.	h k l
23,6	11,4	11,35	st	31	100
30,0	14,6		sss		
33,2	16,25	16,2	sst	69	110
34,7	17,0		ss		
40,6	19,95	19,95	m	12	111
47,0	23,15	23,2	m	15	200
53,0	26,2	26,15	m-st	20	210
55,0	27,2		ss		
58,3	28,85	28,85	st-sst	37	211
61,0	30,2		ss		
68,6	34,0	33,9	m	13	220
73,0	36,25	36,25	m	12	300+221
77,6	38,55	38,55	m-st	20	310
82,0	40,75	40,8	s	6	311
86,7	43,1	43,05	s	6	222
91,0	45,25	45,3	s	7	320
95,4	47,45	47,5	st-sst	32	321

$$\sin^2\vartheta = 0{,}03888\ (h^2+k^2+l^2)$$

Die Kante des Elementarkörpers ist a = 3.903 ÅE ± 0.006[5]). der kürzeste Abstand zweier Atome d = a/2√3 = 3,38 ÅE.

c) Bestimmung der Dichte.

Die Dichte wurde pyknometrisch unter Xylol, das über Natrium getrocknet war. ermittelt. Sie ergab sich bei 29° zu 4.57.

Versuchsdaten:

Volumen des Pyknometers	5,378 ccm.
Pyknometer leer	18,4266 g
Pyknometer + Substanz	20.6845 g
Pyknometer + Xylol	23,0025 g
Pyknometer + Xylol + Substanz	24.8403 g

Aus der pyknometrisch gefundenen Dichte berechnet sich mit dem Atomgewicht des Cers die Anzahl der Basisatome im Elementarkörper zu 2,02 in guter Annäherung für 2.

Umgekehrt folgt aus der Gitterkonstanten für 2 Basisatome eine Dichte von 4,53.

d) Vergleich der gefundenen und berechneten Atomabstände.

Aus der Gitterkonstanten errechnet sich der kleinste Atomabstand d = a/2√3 zu 3.38 ÅE. Die Gitterkonstante des Mischmetalls wurde zu 5.20 ÅE bestimmt. was einem Atomradius von 1.79 ÅE für Achterkoordination[6]) entspricht. Nach Goldschmidt[7]) ist der Atomradius des Magnesiums in Achterkoordination 1.55 ÅE. Der kleinste Atomabstand berechnet sich also zu 3.34 ÅE. Innerhalb der Grenzen. in denen die Atomabstände variieren. kann man den gefundenen und berechneten Atomabstand als gleich annehmen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Zintl und Brauer[8]), die für Legierungen mit einer unedlen Komponente eine Verminderung der Atomabstände feststellten. tritt also hier keine Kontraktion ein. Allerdings zeichneten sich die Legierungen des Magnesiums in den von Zintl und Brauer untersuchten Verbindungen durch besonders schwache Kontraktion aus. Hier handelt es sich um den bisher röntgenographisch noch nicht untersuchten Fall einer Legierung, deren beide Komponenten unedle Metalle sind.

e) Diskussion der Gültigkeit der Valenzelektronenregel.

Die Legierung CeMg entspricht dem Gittertypus des β-Messings (Cäsiumchlorids). Für raumzentrierte Verbindungen

5) mittlere Abweichung vom Mittel.
6) berechnet aus 1, 84 ÅE für Zwölferkoordination minus 3%.
7) V. M. Goldschmidt, Fortschr. d. Miner. Krist. u. Petr. **15**, I, 90 1931.
8) E. Zintl u. G. Brauer, loc. cit.

dieses Typus' hat Hume-Rothery die Valenzelektronenkonzentration 3/2 gefunden. Zintl und Brauer fanden auch bei Verbindungen mit den Valenzelektronenkonzentrationen 1. 2 und 5/2 diese Struktur. Auch hier kommen 5 Valenzelektronen auf 2 Atome, so daß auch diese Verbindung wieder zeigt, daß die Valenzelektronenregel für Legierungsphasen mit unedlen Komponenten keine Gültigkeit hat.

2) Versuche zur Darstellung der Verbindungen $CeMg_3$ und $CeMg_9$.

Ein Versuch, eine Legierung mit der Zusammensetzung $CeMg_3$ bei 900° im Vakuum zu erschmelzen, mißlang, da soviel Magnesium verdampfte, daß die Analyse der Legierung nur 0.89 Gewichtsprozent entsprechend 4.93 Atomprozent Magnesium ergab. Es wurde deshalb eine weitere Legierung bei 750° im Kohletiegel erschmolzen. Diese war auch nach 17stündigem Tempern stark inhomogen, was an Hand einer Debye-Scherrer-Aufnahme festgestellt wurde.

Eine Schmelze, die der im Schmelzdiagramm durch ein verdecktes Maximum gekennzeichneten Verbindung $CeMg_9$ entsprechen sollte, wurde bei 750° im Kohletiegel erschmolzen. Auch nach 20stündigem Tempern hatte sie keine einheitliche Zusammensetzung.

RÖNTGENUNTERSUCHUNGEN ÜBER CER- UND LANTHANHYDRID

Einleitung

Im Anschluß an im hiesigen Institut ausgeführte Arbeiten über Alkali- und Erdalkalihydride[1]) wurden die Hydride von Cer und Lanthan röntgenographisch untersucht. Die Hydride der seltenen Erden sind deshalb von besonderem Interesse, weil sie einen Uebergang von den heteropolar gebauten salzartigen Hydriden der Alkali- und Erdalkalimetalle zu den metallischen Hydriden, wie sie von vielen in der rechten Hälfte des periodischen Systems stehenden Elementen gebildet werden, darstellen. Hägg[2]) sagt auf Grund theoretischer Ueberlegungen für Cer- und Lanthanhydrid einfache Gitterstruktur voraus.

Frühere Untersuchungen über Hydride seltener Erden.

Zum ersten Mal wurden Cer- und Lanthanhydrid von Winkler[3]) durch Erhitzen einer Mischung von Cer- bzw. Lanthandioxyd mit Magnesium im Wasserstoffstrom dargestellt. Die dabei erhaltenen Verbindungen sollten den Formeln CeH_2 und LaH_2 entsprechen. Matignon[4]) benutzte dieselbe Darstellungsweise, doch begnügte er sich mit tensimetrischen Messungen. Muthmann und Mitarbeiter[5]) ließen die Metalle der seltenen Erden bei 220 -300° direkt Wasserstoff absorbieren. Sie gelangten dabei zu Präparaten, deren Zusammensetzung zwischen MeH_2 und MeH_3 lag. Die Analyse erfolgte durch Feststellung der Gewichtszunahme. Daffert und Miklauz[6]) erhielten auf diese Weise Präparate, deren Wasserstoffgehalt angeblich die Formel MeH_3 überschritt.

Sieverts und Mitarbeiter[7]) untersuchten die Systeme Ce-H und La-H hauptsächlich durch Druckmessungen. Dabei erhielten sie im wesentlichen folgende Ergebnisse: Cer, das vorher im Vakuum auf 850—900° erhitzt war, absorbiert schon bei Raumtem-

---

1) E. Zintl u. A. Harder, Ztschr. f. phys. Chem. B **14**, 265 1931.
2) G. Hägg, Ztschr. f. phys. Chem. B **12**, 33 1931.
3) C. Winkler, Ber. **24**, 873 u. 889 1891.
4) C. Matignon, C. r. Acad. Sciences **131**, 891 1900.
5) W. Muthmann u. E. Kraft, Ann. d. Chem. **325**, 261 1902.
W. Muthmann u. E. Baur, Ann. d. Chem. **325**, 281 1902.
W. Muthmann u. H. Beck, Ann. d. Chem. **331**, 58 1904.
6) F. W. Daffert u. R. Miklauz, Monatsh. f. Chem. **33**, 911 1912.
7) A. Sieverts u. G. Müller-Goldegg, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **131**, 65 1923.
A. Sieverts u. E. Roell, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **146**, 149 1925.

peratur lebhaft Wasserstoff. Bei Lanthan erfolgt die Wasserstoffaufnahme auch ohne Vorbehandlung. Kompakte Metallstücke zerfallen zu Pulver. Die Kurven der Absorption mit der Zeit steigen erst langsam an, um dann steiler zu werden und schließlich wieder einem Gleichgewicht zustrebend abzuflachen. Die gefundenen Analysenwerte bleiben hinter den für MeH_3 berechneten um ca. 10% zurück. Während die Dissoziationsdrucke der Bildungsgleichung:

$$2\ Me + 3\ H_2 = 2\ MeH_3$$

entsprechend, bei konstanter Temperatur gleichbleiben sollten, wachsen sie mit der vom Metall absorbierten Wasserstoffmenge an. Die durch tensimetrische Messungen erhaltenen Kurven ähneln denen des Palladium-Wasserstoffs. Doch hält Sieverts es für wahrscheinlicher, daß es sich hier um zwei mit einander nicht mischbare feste Lösungen von Wasserstoff im Metall handelt.

Weeks[8]) stellt die Hypothese auf: CeH_3 sei eine Mischung von CeH_4 und Ce_2H_2. Irgendeine Begründung hierfür wird nicht angegeben. Nach Shukow[9]) beträgt der Dissoziationsdruck des Cerhydrids, dem die Formel CeH_2 zugeschrieben wird, bei 450° 1 mm. Bei Druckerhöhung werde noch weiterer Wasserstoff als Lösung ohne chemische Wechselwirkung aufgenommen.

Hauptteil

a) Ausgangsmaterial.

Es wurde Cermischmetall und Lanthan verwandt. Die Gitterkonstante des Lanthans betrug 5.296 ÅE (kub. flächenzentr. β-Lanthan[10]). Das Cermischmetall war röntgenographisch nicht einheitlich, es bestand aus einem Gemisch von hexagonalem und kubischem Cer. Es wurden 3 Proben je bei 350, 400 und 425° 68 Stunden im Vakuum getempert. Die beiden bei niedrigerer Temperatur getemperten Proben erwiesen sich bei der Röntgenaufnahme noch als durchaus inhomogen, während die Pulveraufnahme der bei 425° getemperten Probe einen Film lieferte, dessen Interferenzlinien vollständig kubisch-flächenzentriert zu indizieren waren. Die Gitterkonstante betrug 5.20 ÅE.

Eine chemische Analyse des Mischmetalls durch Lösen in Säure und Fällen der Hydroxyde des Cers und der anderen seltenen Erden und Verglühen zu einem Oxydgemisch war nicht möglich.

8) E. J. Weeks, Chem. News, **131**, 245 1925.
9) I. Shukow, Ann. Inst. anal. phys. chim. Leningr. (russ) **3**, 600 1927. Ref. Chem. Zentrbl. 1927 II, 2658.
10) E. Zintl u. S. Neumayr, Ztschr. f. Elektrochem. **39**, 84 1933.

weil das dabei entstehende Gemisch von CeO_2 und Ce_2O_3 kein konstantes Verhältnis aufwies. Dagegen ließ sich der Gehalt des Mischmetalls an Cer durch potentiometrische Titration[11]) bestimmen. Bei zwei verschiedenen Einwaagen wurde er zu 49,87 und 49,94% bestimmt, im Mittel also zu 49,90%. Bei der Zersetzung des Mischmetalls mit verdünnter Schwefelsäure sollten auf 1 Mol Ce 33,6 l und auf 1 g Cer 239,8 ccm Wasserstoff entwickelt werden. In Wirklichkeit wurden pro Gramm Mischmetall 12 ccm mehr Wasserstoff gefunden. Das mittlere Atomgewicht des Mischmetalls lag also stark unter dem des Cers. Es betrug 133,8.

Versuchsdaten:

Titration des Cers: Die Ferrosulfatlösung war 0,06358 normal.

(1) 0,5014 g Mischmetall entsprechen 28,11 ccm $FeSO_4$
(2) 0,1798 g Mischmetall entsprechen 9,85 ccm $FeSO_4$
Cergehalt (1) 49,87%
(2) 49,94%, im Mittel 49,90%.

Bestimmung des mittl. Atomgewichts des Mischmetalls:

(1) 0,4779 g Mischmetall entwickeln 120,56 ccm H_2
(2) 0,5544 g Mischmetall entwickeln 139,24 ccm H_2
Auf 1 g Mischmetall kommen nach (1) 252,3 ccm H_2,
nach (2) 251,4 ccm H_2.
im Mittel 251,8 ccm.
Mittleres Atomgewicht = 133,8.

b) Darstellung und Analyse der Hydride.

Die Hydrierung von Mischmetall und Lanthan wurde teils in stehendem, teils in strömendem Wasserstoff vorgenommen. Zu den Versuchen mit einem abgeschlossenen Gasvolumen wurde nur Elektrolytwasserstoff verwandt, der über Platinasbest von Sauerstoff befreit, in Schwefelsäuretrockentürmen und mit Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Die Druckabnahme des geschlossenen Systems wurde an einem offenen Quecksilbermanometer abgelesen. Die Versuche mit strömendem Wasserstoff wurden im allgemeinen mit technischem Bombenwasserstoff durchgeführt, der durch Hyposulfit- und alkalische Permanganatlösung gewaschen, am Platinasbest von Sauerstoff befreit und mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

---

11) H. H. Willard u. P. Joung, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1379 1928.

Das Metall wurde mit der Fräse unter Luftabschluß im Stickstoffstrom gepulvert[12]). das Pulver unter Stickstoff in ein Quarzschiffchen umgefüllt und in einem Hartglasrohr mit einem elektrischen Ofen im Wasserstoffstrom erhitzt. Das Hydrid wurde — alle Operationen erfolgten im Wasserstoffstrom — teils zur Röntgenaufnahme in Markröhrchen. teils zur Analyse in gewogene Kügelchen abgefüllt. Nicht immer gelang es. von derselben Substanz beide Proben zu erhalten. Die Kügelchen wurden abgeschmolzen. im Vakuum zertrümmert und das Hydrid mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die entwickelte Menge Wasserstoff wurde abgepumpt und gemessen[13]).

Die Berechnung der Zusammensetzung des Hydrids aus der entwickelten Gasmenge geschah folgendermaßen: a mg Hydrid liefern bei der Zersetzung b ccm Wasserstoff. Dies sind b.0.08987 mg H. Besteht das Hydrid aus x mg Ce und y mg H. so kann man zwei Gleichungen aufstellen:

$$(1)\quad x + y = a$$

$$(2)\quad x \cdot \frac{3H}{Ce} + y = b \cdot 0{,}08987$$

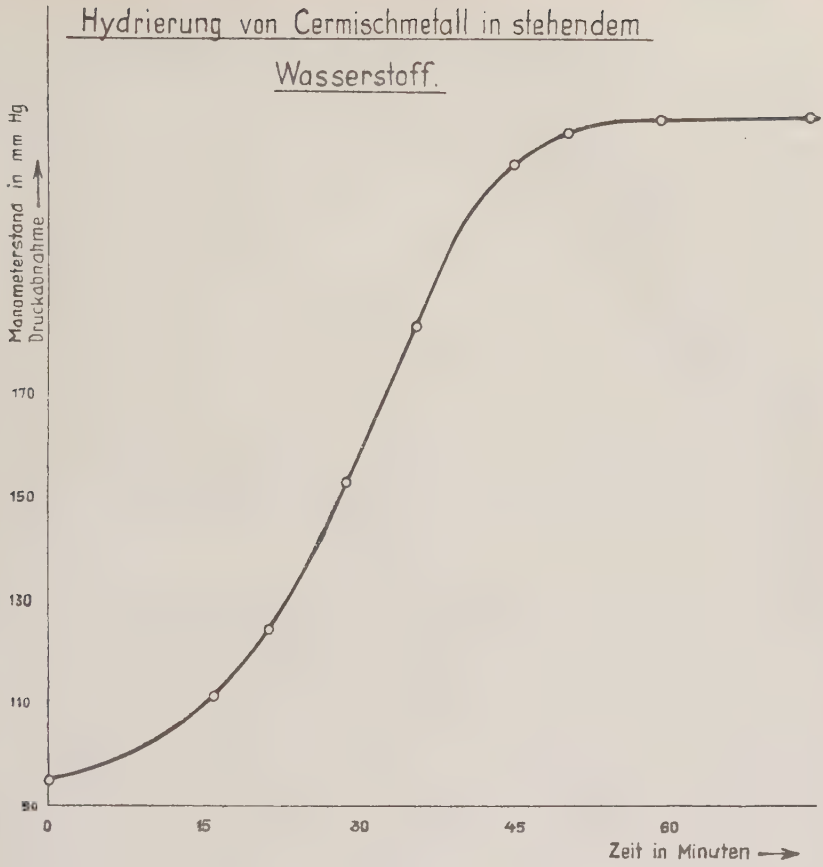
Kombiniert man (1) und (2), so erhält man x und y. Will man aus x und y die Formel des Hydrids CeH_z berechnen, so gilt der Ansatz:

$$z : Ce = y : x.$$

c) Qualitative Untersuchungen über Cerhydrid.

In Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von Sieverts und Müller-Goldegg[14]) wurde beobachtet, daß kompaktes Metall beim Erhitzen im Wasserstoff zu Pulver zerfällt. Auch die Beobachtung. daß vorher im Vakuum erhitztes Mischmetall bei Raumtemperatur schnell Wasserstoff absorbiert. konnte reproduziert werden. Nach den röntgenographischen Befunden am Mischmetall dürfte dies auf die erfolgte Umwandlung in kubisches Cer zurückzuführen sein. Im Stickstoff zu Pulver gefrästes Mischmetall absorbierte sehr heftig Wasserstoff. Nach 1 Stunde schien sich ein Gleichgewicht eingestellt zu haben. wie aus Figur 4 hervorgeht, Diese Kurve. die die Absorption mit der Zeit darstellt, deckt

12) E. Zintl, A. Harder u. S. Neumayr, Ztschr. f. phys. Chem. A **154**, 92 1931.
13) E. Zintl u. A. Harder, Ztschr. f. phys. Chem. B **14**, 265 1931.
14) A. Sieverts u. G. Müller-Goldegg, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **131**, 65 1923.



Figur 4

sich mit den von Sieverts und Müller-Goldegg erhaltenen. Erhitzte man das bei Raumtemperatur anscheinend mit Wasserstoff gesättigte Präparat 12 Stunden auf 370°, so war nach dem Abkühlen eine weitere Absorption festzustellen. Ein nochmaliges 12stündiges Erhitzen auf 525° verursachte eine weitere Wasserstoffaufnahme. wie an der Druckabnahme nach dem Abkühlen festgestellt wurde.

Das Cerhydrid gibt einen Teil des absorbierten Wasserstoffs im Vakuum wieder ab.

Ein Gemisch von Cer und Kochsalz. das durch Reduktion von Certrichlorid mit Natriumdampf hergestellt worden war. wurde unter Atmospärendruck mit Wasserstoff zusammengebracht. Scheinbar erfolgte die Wasserstoffaufnahme sehr rasch. wenigstens konnte

bei nachträglichem Anschalten des Manometers keine Druckabnahme mehr festgestellt werden.

d) Röntgenographische Untersuchung und Analyse von Cerhydrid.

In strömendem Wasserstoff 5 Stunden bei 350° hydriertes Mischmetall zeigte bei der Röntgenaufnahme dasselbe flächenzentrierte Gitter wie das kubische „Cer", aber geweitet. Die Gitterkonstante betrug 5.55 ÅE. (Siehe Tabelle 3). Dieses Präparat wurde nicht analysiert.

Die Analyse eines 15 Stunden bei 450° hydrierten Mischmetalls ergab die Formel $CeH_{1.44}$. Eine Röntgenaufnahme dieser Probe wurde nicht gemacht.

Versuchsdaten:

0,16405 g Hydrid entwickeln 51,57 ccm Wasserstoff
Verhältnis Ce : H = 1 : 1,44

Tabelle 3.

Pulveraufnahme von Mischmetall, bei 350° 5h in strömendem Wasserstoff hydriert. Filmdurchmesser 57,3 mm. Rundblende 1 mm weit, 100 mm lang. Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Stäbchendicke 0,5 mm.

2 r	ϑ gem.	ϑ ber.	Intens.	h k l
28,4	13,95	13,9	sst	111
32,8	16,15	16,3	st	200
46,8	23,15	23,1	st	220
55,4	27,45	27,4	st	311
57,6	28,55	28,7	s	222
74,9	37,2	37,2	m	331
76,8	38,15	38,3	m	420
86,1	42,8	42,8	m	422
92,5	46,0	46,1	m	511
110,6	55,05	55,1	m	531
113,0	56,25	56,3	s	442

$$\sin^2\vartheta = 0{,}01923\ (h^2+k^2+l^2)$$

Die Kante des Elementarkörpers ist a = 5,55 ÅE.

Ein Hydrid, das durch 16stündiges Hydrieren bei 415—450° erhalten worden war, entsprach der Formel $CeH_{1.25}$. Auch hiervon wurde keine Röntgenaufnahme gemacht.

Versuchsdaten:

0,1432 g Hydrid entwickelten 48.14 ccm Wasserstoff.
Verhältnis Ce : H = 1 : 1,25

In strömendem Wasserstoff 67 Stunden bei 450° behandeltes Mischmetall wurde sowohl röntgenographisch untersucht, wie auch analysiert. Für die Formel wurde $CeH_{0,998}$ gefunden. Die Röntgenaufnahme gab einen linienreichen Film. Sämtliche Interferenzlinien konnten zwei kubisch flächenzentrierten Gittern mit den Gitterkonstanten 5.60 und 5.11 ÅE zugeordnet werden. (Siehe Tabelle 4.)

Versuchsdaten:

0,1795 g Hydrid entwickelten 56,87 ccm Wasserstoff.
Verhältnis Ce : H = 1 : 0,998

Tabelle 4.

Pulveraufnahme von Cermischmetall, 67 h bei 450 ° hydriert. Filmdurchmesser 57,3 mm. Rundblende 1 mm weit, 100 mm lang. Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Stäbchendicke 0,5 mm.

				I	II
2 r	ϑ gem.	ϑ gem.	Intens.	h k l	h k l
28,3	13,9	13,75	st	111	
30,7	15,1	15,1	m-s		111
32,5	16,0	15,9	st	200	
35,7	17,6	17,55	m-s		200
46,3	22,9	22,7	st	220	
50,9	25,2	25,2	s		220
55,1	27,3	27,1	sst	311	
57,3	28,4	28,4	ss	222	
60,5	30,0	29,95	ss		311
63,3	31,4	31,5	ss		222
66,9	33,2	33,3	ss	400	
74,1	36,8	36,8	m	331	
76,1	37,8	37,9	m	420	
82,3	40,9	41,0	ss		331
85,1	42,3	42,3	st	422	420
91,3	45,4	45,5	st-m	511	
95,5	47,5	47,5	sss		422
102,2	50,85	50,95	sss	440	
108,6	54,05	54,35	st	531	
110,9	55,2	55,5	st-m	442	
120,7	60,1	60,3	m	620	
128,3	63,9	64,2	st	533	
131,1	65,3	65,65	st	622	

Für Gitter I ist $\sin^2 \vartheta = 0{,}01886\ (h^2 + k^2 + l^2)$.
und die Kante des Elementarwürfels a = 5,60 Å

Für Gitter II ist $\sin^2 \vartheta = 0{,}02267\ (h^2 + k^2 + l^2)$.
und die Kante des Elementarwürfels a = 5,11 Å

e) Röntgenographische Untersuchung und Analyse von Lanthanhydrid.

Es wurden in strömenden Bombenwasserstoff folgende Lanthanhydride dargestellt:

Präp.	Hydrierungs-dauer	Hydrierungs-temperatur	Analyse	Gitterkonst. kub. fläch. z.	Tabelle
1	88 h	150—160 °	La $H_{0,84}$	5,66 u. 5,275	5
2	52 h	500—600 °	— — —	5,30	6
3	46 h	210 °	La $H_{1,79}$	5,70	7
4	69 h	450 °	La $H_{1,03}$	5,72	8

5 Außerdem wurde Lanthan in stömendem Elektrolytwasser= stoff mit dem Bunsenbrenner bis zur Rotglut erhitzt, wobei die Reaktion unter Aufglühen des Metallpulvers erfolgte. Die Röntgenaufnahme ergab 2 kubisch-flächenzentrierte Gitter mit den Konstanten 5,67 und 5,21 Å. Eine Analyse wurde von diesem Präparat nicht gemacht. (Siehe Tabelle 9).

Analysendaten:

Präparat 1:
21,6 mg Hydrid entwickeln 6,69 ccm H_2
Verhältnis La : H = 1 : 0,84

Präparat 2:
Das Präparat löste sich nicht quantitativ, anscheinend war Oxydation eingetreten.

Präparat 3:
64,3 mg Hydrid entwickeln 24,47 ccm H_2
Verhältnis La : H = 1 : 1,79

Präparat 4:
25,8 mg Hydrid entwickeln 8,297 ccm H_2
Verhältnis La : H = 1 : 1,03

Tabelle 5.

Pulveraufnahme von Lanthan, 88 h bei 150—160 ° hydriert. Filmdurchmesser 57,3 mm. Rundblende 1 mm weit, 100 mm lang, Kupferstrahlung mit Nickelfilter, Stäbchendicke 0,5 mm.

2 r	ϑ gem.	ϑ ber.	Intens.	I h k l	II h k l
28,0	13,75	13,6	m	111	
30,1	14,8	14,65	s		111
32,0	15,75	15,8	m	200	
34,6	17,05	16,9	s		200
45,8	22,65	22,6	st	220	
49,0	24,25	24,3	m		220
52,2	25,85		s		
54,4	26,95	26,8	st	311	
57,0	28,25	28,1	ss-s	222	
58,2	28,85	28,85	m		311
61,0	30,25	30,35	s		222
73,2	36,35	36,35	st	331	
75,8	37,65	37,45	st	420	
79,0	39,25	39,5	m		331
81,6	40,55	40,7	m		420
84,0	41,75	41,75	m	422	
91,0	45,25	45,85	st	333	

Für Gitter I ist $\sin^2 \vartheta = 0{,}01848\ (h^2 + k^2 + l^2)$
und die Kante des Elementarwürfels a = 5,66 Å

Für Gitter II ist $\sin^2 \vartheta = 0{,}02128\ (h^2 + k^2 + l^2)$
und die Kante des Elementarwürfels a = 5,275 Å

Tabelle 6.

Pulveraufnahme von Lanthan, 52 h bei 500—600 ° hydriert. Filmdurchmesser 57,3 mm. Rundblende 1 mm weit, 100 mm lang. Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Stäbchendicke 0,7 mm.

2 r	ϑ gem.	ϑ ber.	Intens.	h k l
30,1	14,7	14,6	st	111
34,5	16,9	16,9	st	200
49,3	24,3	24,25	sst	220
58,3	28,8	28,8	st	311
61,1	30,2	30,2	m	222
72,1	35,7	35,55	s	400
79,4	39,35	39,35	st	331
81,5	40,4	40,55	sst	420
91,2	45,25	45,4	st	422
98,3	48,8	49,0	s	333
111,0	55,15	55,3	s	440
119,1	59,2	59,3	st	531
121,7	60,5	60,65	st	442 + 600

$\sin^2 \vartheta = 0{,}02111\ (h^2 + k^2 + l^2)$
Die Kante des Elementarwürfels ist a = 5,30 Å

Tabelle 7.

Pulveraufnahme von Lanthan, 46 h bei 210° hydriert.
Filmdurchmesser 57,3 mm. Rundblende 1mm weit, 100 mm lang.
Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Stäbchendicke 0,9 mm.

2 r	ϑ gem.	ϑ ber.	Intens.	h k l
28,4	13,75	13,55	sst	111
32,6	15,85	15,55	st	200
46,0	22,5	22,45	sst	220
54,2	26,65	26,6	sst	311
56,7	27,9	27,9	m	222
66,5	32,8	32,7	s	400
73,0	36,05	36,05	st	331
75,5	37,3	37,15	m	420
84,0	41,55	41,55	st	422
90,0	44,55	44,55	st	333

$$\sin^2 \vartheta = 0{,}01824\ (h^2 + k^2 + l^2)$$

Die Kante des Elementarwürfels ist a = 5,70 Å

Tabelle 8.

Pulveraufnahme von Lanthan, 69 h bei 450° hydriert.
Filmdurchmesser 57,3 mm. Rundblende 1 mm weit, 100 mm lang.
Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Stäbchendicke 0,6 mm.

2 r	ϑ gem.	ϑ ber.	Intens.	h k l
27,7	13,55	13,5	st	111
31,9	15,65	15,6	m-st	200
45,5	22,45	22,35	st	220
53,6	26,5	26,85	st	311
56,3	27,85	27,8	s	222
65,3	32,35	32,6	sss	400
72,3	35,85	35,9	st	331
74,6	37,0	37,0	m-st	420
83,1	41,25	41,25	st	422
89,3	44,35	44,35	st	333
99,3	49,35	49,5	s	440
105,3	52,65	52,75	st	531
107,7	53,55	53,8	m	600 + 442
116,3	58,15	58,3	m	620

$$\sin^2 \vartheta = 0{,}01810\ (h^2 + k^2 + l^2)$$

Die Kante des Elementarwürfels ist a 5,72 Å

Tabelle 9.

Pulveraufnahme von Lanthan, in strömendem Elektrolytwasserstoff bis zur Rotglut, mit Bunsenbrenner erhitzt.

Filmdurchmesser 57,3 mm. Rundblende 1 mm weit, 100 mm lang. Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Stäbchendicke 0,6 mm.

				I	II
2 r	ϑ gem.	ϑ ber.	Intens.	h k l	h k l
28,1	13,75	13,6	sst	111	
30,1	14,75	14,7	st		111
32,3	15,85	15,75	sst-st	200	
34,7	17,05	17,05	st		200
45,9	22,65	22,6	sst	220	
49,7	24,55	24,5	st		220
54,3	26,85	26,75	sst	311	
56,7	28,05	28,05	m	222	
58,7	29,05	29,1	st		311
61,7	30,55	30,5	s		222
66,3	32,85	32,85	s	400	
73,3	36,35	36,3	st	331	
75,3	37,35	37,35	st	420	
80,1	39,75	39,7	sss		331
82,3	40,85	40,9	sss		420
83,9	41,65	41,65	st	422	
90,3	44,85	44,85	st	333	
92,3	45,85	45,9	s		422
100,8	50,1	50,15	sss	400	
107,3	53,35	53,4	sst	531	
109,7	54,55	54,5	sst	442 + 600	
118,6	59,0	60,1	sst		531

Für Gitter I ist $\sin^2\vartheta = 0{,}01842\ (h^2+k^2+l^2)$
und die Kante des Elementarwürfels a = 5,67 ÅE.

Für Gitter II ist $\sin^2\vartheta = 0{,}02148\ (h^2+k^2+l^2)$
und die Kante des Elementarwürfels a = 5,25 ÅE.

f) Zusammenfassung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse.

Bei der Hydrierung von Cermischmetall und Lanthan wurden Gitterweitungen von annähernd 10% beobachtet. Die schon von Sieverts gemachte Erfahrung, daß vorher im Vakuum erhitztes Mischmetall bei Raumtemperatur Wasserstoff absorbiert, wurde bestätigt. Diese Erscheinung läßt sich darauf zurückführen, daß durch Vorbehandlung das Cer quantitativ in die kubische Modifikation übergeführt wird, was die Hydridbildung erleichtert. Die von Hägg vorausgesagte einfache Struktur des Cer- und Lanthanhydrids wurde tatsächlich gefunden. Es ist dies der bei Hydriden, Boriden, Nitriden und Carbiden der Uebergangselemente häufigste Typus, die kubische dichteste Kugelpackung.

Es wurden nie Präparate erhalten, die der Zusammensetzung MeH_3 entsprachen. Das Hydrid mit dem höchsten Wasserstoffgehalt hatte die Formel $LaH_{1.79}$. Am häufigsten waren Präparate, bei denen das Verhältnis Metall zu Wasserstoff annähernd 1 : 1 betrug. Bei diesen Hydriden wurde auch die stärkste Gitterweitung beobachtet.

Aus diesen Präparaten, die den Formeln CeH und LaH entsprechen, läßt sich der Atomradius des Wasserstoffs berechnen, unter der Annahme, daß die Wasserstoffatome die größten Hohlräume des Metallgitters ausfüllen. Für das flächenzentrierte Gitter des Cers und Lanthans trifft dies zu, wenn die Wasserstoffatome auf den Kantenmitten und in der Raummitte des Elementarkörpers sitzen. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich für CeH und LaH Kochsalzstruktur. Nimmt man ferner an, daß die Bindung zwischen Metall und Wasserstoff nicht ionogener Natur ist, so wird die halbe Kantenlänge des Elementarwürfels gleich der Summe der Atomradien von Ce und H, bzw. La und H. Der Atomradius des Cers in Zwölferkoordination beträgt 1.84 AE[15]), der des Lanthans 1.87 AE[16]). Aus den Gitterkonstanten für CeH = 5.60 AE und für LaH = 5.72 AE berechnet sich der Atomradius des Wasserstoffs unter obigen Voraussetzungen zu 0.96 – 0.99 AE. Zum Vergleich seien die Radien des Wasserstoffs in den Alkalihydriden[17]) angeführt:

---

15) siehe S. 65.
16) E. Zintl u. S. Neumayr, Ztschrf. f. Elektrochem. **39**, 84 1933.
17) E. Zintl u. A. Harder, Ztschr. f. phys. Chem. B **14**, 265 1931.

Tabelle 10.

Radien des Wasserstoffs in den Hydriden:

CsH	1,54 ÅE
RbH	1,53 ÅE
KH	1,52 ÅE
NaH	1,46 ÅE
LiH	1,26 ÅE
LaH	0,99 ÅE
CeH	0,96 ÅE

Der Radius des Wasserstoffs in den Hydriden nimmt also scheinbar kontinuierlich ab beim Uebergang von salzartigen zu metallischen Hydriden; dieser Befund stimmt überein mit den Feststellungen, daß der Wasserstoff in salzartigen Hydriden als negatives Ion, in metallischen Hydriden als Proton vorhanden ist.

Zusammenfassung.

Mikrochemische Methoden in der Mineralogie.

1) Es werden die besonderen Anforderungen gekennzeichnet, die in der Mineralogie an die Mikrochemie gestellt werden und die gemeinsam in Erzmineralien vorkommenden Elemente zusammengestellt.

2) Zum Lösen von Mineralien für die Mikroanalyse werden saure und alkalische Aufschlüsse empfohlen und mit Erfolg angewandt. Zum Aufschluß von Titan-, Niob- und Tantalmineralien wird die Bisulfatschmelze, für Molybdän-, Wolfram- und Vanadiummineralien der Aetzalkaliaufschluß benutzt.

3) Die Arbeitsvorschrift zum Nachweis des Thalliums als Jodid in Gegenwart von Thiosulfat wird abgeändert. Es wird in neutraler Lösung unter Verwendung einer gesättigten Thiosulfatlösung gearbeitet. Auf diese Weise läßt sich noch 1 γ Tl nachweisen.

4) Die Reaktion auf Wismut mit Natriumstannit wird nachgeprüft und eine Abtrennungsmöglichkeit der störenden Elemente mit Zinn(2)chlorid ausgearbeitet. Es lassen sich Mengen bis herab zu 1 γ Bi erfassen.

5) Der Nachweis des Antimons durch Reduktion mit Zink und Abscheidung als metallischer Ueberzug auf einem Platinblech wird geprüft und nur in Abwesenheit von Wismut und Tellur als eindeutig befunden. Die Erfassungsgrenze beträgt 20 γ Sb.

6) Es wird eine Arbeitsvorschrift abgegeben, die es gestattet, bis zu 6 γ Titan auch neben Eisen durch die Farbreaktion mit Wasserstoffperoxyd nachweisen.

7) Die Tüpfelreaktion auf Molybdän mit Kaliumrhodanid und Zinn(2)chlorid unter Bildung von rotem Kaliummolybdän(3)-rhodanid wird als störungsfrei befunden. Es gelingt so noch 1 γ Mo nachzuweisen.

8) Die Nachprüfung der Tüpfelreaktion auf Wolfram mit Zinn(2)-chlorid unter Bildung von Wolframblau ergibt, daß die Reaktion ohne Abänderung zur Mineralanalyse verwandt werden kann. Die Erfassungsgrenze liegt bei 10 γ W.

9) Auch der Nachweis des Molybdäns neben Wolfram unter Benutzung obiger Tüpfelreaktionen und der kapillaren Trennung wird als störungsfrei und zur Mineralanalyse geeignet befunden.

10) Die Reaktion des Vanadiums mit Anilinchlorhydrat unter Reduktion zu Vanadium(4)salz und Bildung von Anilinschwarz gibt auch zur Analyse von Mineralien eindeutige Resultate und ermöglicht es, noch 10 γ V nachzuweisen.

11) Die Reaktionen des Zinks mit Ferricyanid und Diphenylamin, mit Resorcin und mit Kaliumquecksilberrhodanid erweisen sich als ungeeignet für die Mineralanalyse, weil sie keine eindeutigen Resultate liefern. Der Zinknachweis mit Dithizon in seiner bisherigen Form ist überempfindlich und mehrdeutig. Es wird eine neue spezifische Ausführungsform dieser Reaktion angegeben, die nur durch Quecksilber und Kupfer gestört wird. Eine Abtrennungsmöglichkeit für diese Elemente durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung wird beschrieben.

12) Cadmium läßt sich in Mineralien mit Diphenylcarbazid nicht nachweisen, weil diese Reaktion keine eindeutigen Resultate liefert.

13) Für den Nachweis von Tantal in Mineralien wird eine neue, spezifische und „halbmikrochemische" Ausführungsform der Hydrolyse aus saurer Lösung mit schwefliger Säure beim Kochen angegeben. Es lassen sich so noch 410 γ Ta nachweisen.

14) Das analytische Verhalten des dreiwertigen Niobs wird untersucht und ein Alizarinlack von Niob(3)salz mit Alizarin aufgefunden. Es wird eine Arbeitsvorschrift zum Nachweis des Niobs in Mineralien mittels dieses Lacks angegeben. Die Erfassungsgrenze liegt bei 350 γ Nb.

15) Es werden einige Mineralien auf ihren Niob- und Tantalgehalt untersucht.

16) Es wird eine Vorschrift angegeben, die es gestattet, im Gang der qualitativen Analyse Zink eindeutig neben Aluminat und Chromat mit Dithizon nachzuweisen.

Röntgenanalyse des Systems Cer-Magnesium.

1) Die bisher nur durch thermische Analyse bekannte Verbindung CeMg wird auch durch die röntgenographische Untersuchung sichergestellt.

2) Die Verbindung hat β-Messingstruktur.

3) Die Kantenlänge des Elementarwürfels von CeMg beträgt 3,50 ÅE, der kleinste Atomabstand also 3,34 ÅE. Er setzt sich additiv aus den Atomradien von Cer und Magnesium zusammen. Bei der Legierungsbildung ist also keine Kontraktion eingetreten.

4) Die Valenzelektronenregel hat für CeMg als Verbindung zweier unedler Komponenten keine Gültigkeit.

Röntgenuntersuchungen über Cer- und Lanthanhydrid.

1) Bei der Hydrierung von Cermischmetall und Lanthan treten keine Aenderungen der Gitterstruktur, sondern nur Gitterweitungen auf. Sie betragen annähernd 10%.

2) Präparate, die wesentlich mehr Wasserstoff enthalten, als den Formeln CeH und LaH entspricht, konnten nicht dargestellt werden.

3) Für CeH und LaH wird Kochsalzstruktur angenommen. Unter dieser Voraussetzung und der Annahme, daß keine Bindung ionogener Art vorhanden ist, wird der Atomradius des Wasserstoffs hier zu 0,96 und 0,99 ÅE berechnet. Er wird mit der Größe der Wasserstoffteilchen in den Alkalihydriden verglichen. Beim Uebergang von den salzartigen zu metallischen Hydriden nimmt die Größe der Wasserstoffteilchen kontinuierlich ab.

Lebenslauf.

Ich, Werner Schiff, wurde am 23. August 1907 zu Berlin-Wannsee als Sohn des Fabrikdirektors Dr. phil. Hans Schiff geboren. Nach 3jährigem Besuch einer privaten Vorschule war ich von 1915 bis 1920 Schüler des staatl. Kaiserin-Augusta-Gymnasiums in Berlin-Charlottenburg. Von 1920 an besuchte ich das staatliche Wilhelmsgymnasium zu Berlin, das ich Ostern 1925 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte an den Universitäten Berlin, Frankfurt, München und Freiburg Chemie mit den Nebenfächern Physik und Mineralogie. Mein 1. Verbandsexamen bestand ich im Jahre 1929 in Frankfurt, den physikalisch-chemischen Teil des 2. Verbandsexamen absolvierte ich im März 1931 in Berlin, den chemischen Teil im Mai 1931 in Freiburg. An vorliegender Dissertation arbeitete ich von Mai 1931 bis Juli 1933 in der anorganischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Freiburg.

Franz Linke, Buchdruckerei, Berlin NW 6, Marienstr. 13.